Beiträge

zur Kenntnis

intramolekularer Umlagerungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät der

K. B. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt am 11. Juni 1904

von

Franz Giloy

Cöln a. Rh.

1904.

Buchdruckerei von SEB. FOPPEN, Bonn a. Rh.

Meinen lieben Eltern!

Theoretischer Teil.

Von jeher haben die intramolekularen Umlagerungen in besonderer Weise das Interesse der Chemiker gefesselt. Eine der ersten dieser Umlagerungen ist die, welche bei Verbindungen mit der Gruppe

$$C = COH \longrightarrow CH - C = O$$

beobachtet wurde, eine Umlagerung, welche, wie von Erlenmeyer sen.[1]) zuerst gezeigt wurde, in offener Kette sehr häufig vorkommt, so häufig ,dass sie unter dem Namen der Erlenmeyerschen Regel in der Literatur bekannt geworden ist.

Eine grosse Reihe anderer Umlagerungen ähnlicher Art wurden im Laufe der Zeit bekannt, sodass kürzlich Erlenmeyer jun.[2]) alle diese Umlagerungen in dem folgenden Schema zusammenfassen konnte:

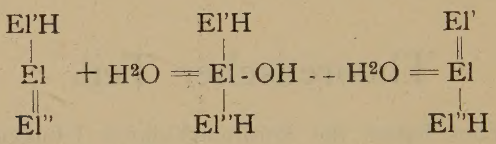
$$\begin{array}{c} El'H \\ | \\ El \\ \| \\ El'' \end{array} \quad = \quad \begin{array}{c} El' \\ \| \\ El \\ | \\ El''H \end{array}$$

In diesem Schema lässt sich für El = C und N, für El' und El'' = C,N und O setzen.

Während man früher vielfach der Ansicht zuneigte,

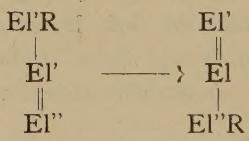
1) B. 13, 309; 25, 1781.
2) A. 316, 75.

dass diese Umlagerungen durch Addition von Wasser und darauf folgende Abspaltung von Wasser in anderem Sinne zu erklären sei, wie es die folgenden Formeln zeigen:



hat neuerdings Erlenmeyer jun. mit Bestimmtheit darauf hingewiesen ,dass diese Umlagerungen direkt und ohne Zwischenprodukte verlaufen, und zwar auf Grund der Untersuchungen von Claisen und W. Wislicenus,[3]) welche gefunden hatten, dass nicht nur der Wasserstoff, sondern auch Alkyl -und Acidylgruppen dieser Wanderung fähig sind, unter Bedingungen, bei denen eine intermediäre Anlagerung und darauffolgende Abspaltung irgend welcher Bestandteile ausgeschlossen erscheint.

Das obige Reaktionsschema ist also zu verallgemeinern:



worin R = H, Alkyl und Acidyl sein kann.

Eine weitere, auf den ersten Blick völlig unverständliche Umlagerung wurde durch die Untersuchungen von Fittig[4]) und Erlenmeyer jun.[5]) bekannt.

Ersterer fand, dass die bei der Verseifung des Cyanhydrins des Zimmtaldehyds in der Kälte entstehende Säure der Formel

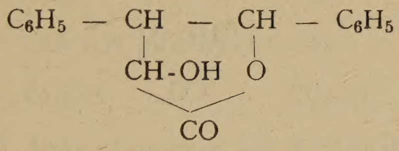
[3]) B. 34, 218; 29, 2931; 33, 3778.
[4]) A. 299; 1.
[5]) B. 29, 2585; B. 31, 2228.

$$C_6H_5 - CH = CH - CH \cdot OH - COOH$$

bei nur kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure in Benzoylpropionsäure übergeht.

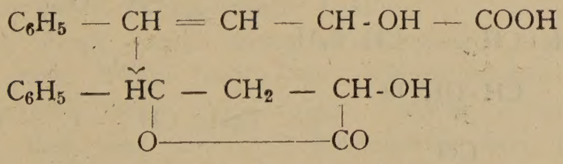
Da nun andere Forscher,[6]) welche vor Fittig das obige Cyanhydrin verseift haben, stets die Verseifung mit Salzsäure in der Hitze vorgenommen hatten, so hatten dieselben statt der Phenyl-α-oxyisocrotonsäure die Benzoylpropionsäure erhalten und diese für Phenyl-α-oxyisocrotonsäure angesprochen.

Gleichzeitig mit Fittig hatte Erlemeyer jun.[7]) gefunden, dass die bei der Reduktion des α-Oxodiphenylbutyrolaktons mit Natriumamalgam entstehenden α-Hydroxylaktone der Formel



gleichfalls beim Kochen mit Salzsäure in die γ-Ketonsäure, in diesem Falle in Desylessigsäure übergehen.

Er schloss daraus, dass bei dem Uebergang der Phenyl-α oxyisocrotonsäure das erste Umwandlungsprodukt gleichfalls ein α-Hydroxylakton sei:

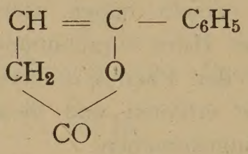


und dass aus diesem dann erst bei weiterer Einwirkung der Salzsäure die γ-Ketonsäure entstände.

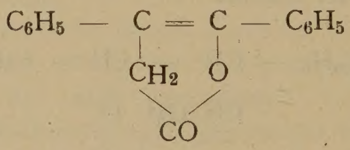
[6]) Peine. B. 17. 2114; Tiemann und Biedermann B. 24, 4065 u. 4078; Fischer und Stewart B. 25, 2555; Pulvermacher B. 26, 462.
[7]) B. 29, 2585; B. 31, 2224.

Weiter konnten Fittig sowie Erlenmeyer jun. zeigen, dass bei beiden Umwandlungen intermediär ein ungesättigtes Lakton entsteht,

aus der Phenyl-α-oxyisocrotonsäure das Lakton

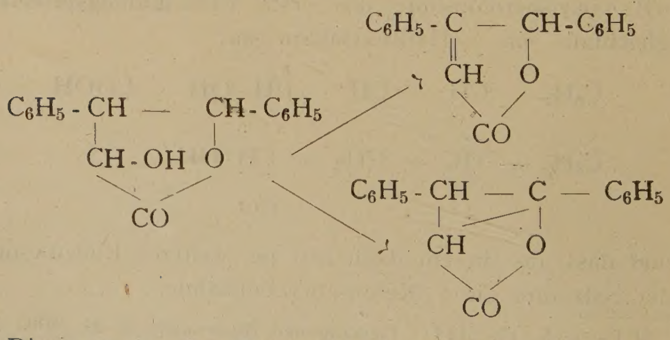


aus den α-Hydroxydiphenylbutyrolaktonen das von Klingemann[8]) zuerst dargestellte Diphenylcrotonlakton, dem man damals allgemein die Formel



zuschrieb.

Wenn aus einem α-Hydroxylakton Wasser abgespalten wird, so kann diese Wasserabspaltung in zweierlei Weise gedacht werden:



Die erste Art der Wasserabspaltung setzt voraus, dass

[8]) A. 269, 134.

Hydroxyl in α-Stellung mit Wasserstoff in β-Stellung heraustritt. Diese Art der Wasserabspaltung war aber bisher nur beobachtet worden, wenn neben der Hydroxylgruppe in α-Stellung sich nur noch Radikale befinden, wie z. B.

$$\begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & & & & CH_2 \\ & & | & & & & \| \\ C_6H_5 & — & C\text{-}OH & — & H_2O & = & C_6H_5\text{-}C \\ & & | & & & & | \\ & & COOH & & & & COOH \end{array}$$

während die α-Hydroxysäure mit der Gruppe CH-OH, wie z. B. die α-Milchsäure nicht im Stande ist, in diesem Sinne Wasser abzuspalten:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_2 \\ | & & \| \\ CH\text{-}OH & \text{gibt nicht} & CH \\ | & & | \\ COOH & & COOH \end{array}$$

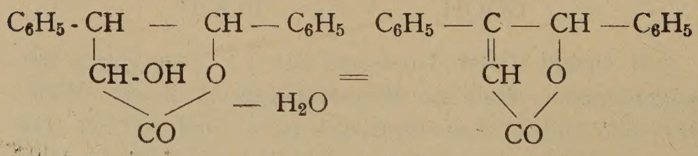
Auf Grund dieser Tatsachen hat Erlenmeyer jun. angenommen, dass die Wasserabspaltung in der Weise vor sich gehe, dass Hydroxyl in α-Stellung sich mit Wasserstoff in γ-Stellung verbände unter Bildung eines Laktons mit einem Trimethylenring, welcher aber als unbeständig vorausgesetzt wird und sich sogleich umlagern soll in das β-γ-ungesättigte Lakton.

Die Frage nach diesen Umlagerungen trat in eine neue Phase durch die Untersuchungen von Thiele[9]) über ungesättigte Laktone. Derselbe fand, dass den meisten γ-Ketonsäuren zwei gesättigte Laktone entsprechen, ein α-β- und ein β-γ-ungesättigtes Lakton. Eines dieser Laktone erweist sich stets labiler wie das andere und lässt sich in dieses überführen. In den Fällen, wo dass β-γ-ungesättigte

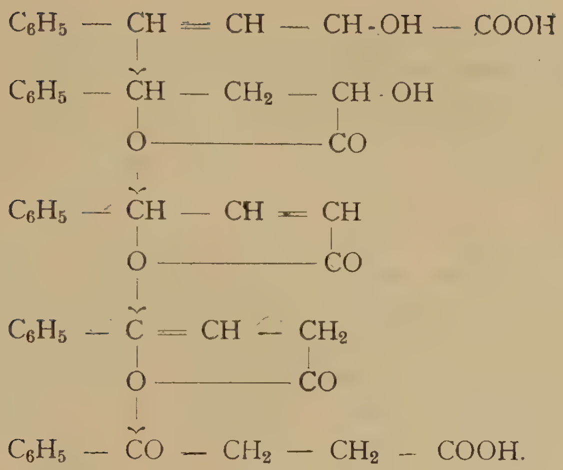
9) A. 306, 87; A. 319, 129.

Lakton das labile ist, bildet es sich zuerst bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf die γ-Ketonsäure und wird dann beim Erwärmen in das stabile α-β-ungesättigte Lakton übergeführt. In den Fällen aber, wo das β-γ ungesättigte Lakton das stabile ist, tritt keine weitere Umwandlung ein. — Beide Arten von Laktonen werden bei der Aufspaltung in dieselbe γ-Ketonsäure verwandelt.

Von dem Phenylcrotonlakton, welches Fittig bei seiner Umlagerung gefunden hatte, konnte Thiele zeigen, dass dasselbe β-γ-ungesättigt und stabil ist. Von dem Diphenylcrotonlakton, welches Erlenmeyer jun. als Zwischenprodukt erhalten hatte, zeigte Thiele, dass es entgegen der Annahme Klingemanns, α-β-ungegessättigt ist. Die Bildung desselben aus dem α-Hydroxydiphenylbutyrolakton formulirt Thiele wie folgt:



und indem er sich der Annahme von Erlenmeyer jun. anschliesst, dass bei der Umwandlung der Phenyl-α-oxyisocrotonsäure in erster Phase ein α-Hydroxylakton entsteht, giebt er für die Gesamtreaktion das folgende Schema:



Nach den neuesten Untersuchungen von Erlenmeyer jun. und seinen Schülern lässt sich aber die Annahme einer Umlagerung der Phenyl - α - oxyisocrotonsäure in α - Hydroxylaktion nicht mehr aufrecht erhalten.

Wie bereits Erlenmeyer jun. und Lux[10]) gefunden haben, entsteht aus demselben α - Oxodiphenylbutyrolakton, welches bei der Reduktion mit Natriumamalgam α - Hydroxylakton giebt, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig eine mit dem α - Hydroxylakton isomere Säure, welche gleichfalls beim Kochen mit Salzsäure in Diphenyl △ Crotonlakton und weiter in Desylessigsäure übergeht.

Die Untersuchung dieser Säure, welche von Herrn Arbenz[11]) ausgeführt wurde, ergab, dass ihr die Formel

$$C_6H_5 - CH = \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}} - CH\text{-}OH - COOH$$

zukommt. Ferner wurde gefunden, dass alle α - Oxolak-

---

[10]) Inaug.-Dissert. Strassburg 1898.
[11]) B. 36, 916.

tone, welche bei der Reduktion mit Natriumamalgam α-Hydroxylaktone ergeben, bei der Zinkstaubreduktion Säuren der allgemeinen Formel

$$R - CH = \underset{\underset{\displaystyle R.}{|}}{C} - CH\cdot OH - COOH$$

liefern. Während sich aber diese Säuren alle leicht in γ-Ketonsäuren verwandeln lassen, gelingt es bei einer Reihe von Hydroxylaktonen nicht, dieselben in die γ-Ketonsäuren zu verwandeln;[12]) daraus ergiebt sich, dass die Umwandlung obiger α-Hydroxy-β-γ-ungesättigter Säuren nicht über die α-Hydroxylaktone erfolgen kann.

Von vorneherein existiren für den Uebergang der α-Hydroxy-β-γ-ungesättigten Säuren in γ-Ketonsäuren zwei Möglichkeiten; die eine, dass zuerst ein Hydroxylakton entsteht und dieses dann Wasser verliert; die zweite, dass zuerst eine Wasserabspaltung eintritt.

Die erste Möglichkeit erscheint nach dem Gesagten ausgeschlossen.

Wenn nun aber zuerst Wasser abgespalten werden sollte, so ist dies bei der Säure von Fittig in zweierlei Weise denkbar:

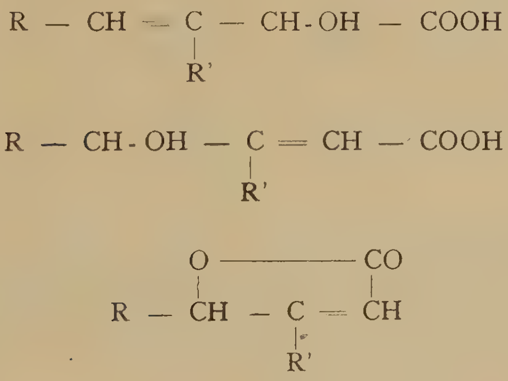
$$C_6H_5 - CH = CH - CH\cdot OH - COOH - H_2O$$
$$= 1)\ C_6H_5 - CH = C = CH - COOH$$
$$2)\ C_6H_5 - \underset{\diagdown\ \diagup}{C - CH} - COOH$$
$$CH$$

Bei den Säuren, welche Erlenmeyer jun. untersucht hat, fällt die erste Möglichkeit der Wasserspal-

[12]) B. 36, 919.

tung weg, da diese Säuren in β-Stellung keinen Wasserstoff, sondern ein Radikal enthalten. Die zweite Möglichkeit der Wasserabspaltung aber ist von vorneherein wegen ihrer Unwahrscheinlichkeit von der Hand zu weisen.

Es bleibt daher nur noch die Möglichkeit, dass bei der Umwandlung der Säure in das ungesättigte Lakton weder Wasser addirt noch abgespalten wird und diese Möglichkeit lässt sich nur so verstehen, dass der Wasserrest OH sich intramolekular an anderer Stelle addirt unter gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung, wie es folgende Formeln wiedergeben:



Es erscheint somit die auf den ersten Anblick kaum verständliche Umlagerung vollkommen aufgeklärt, und für das obige Schema der Umlagerungen ergiebt sich als neuer Fall, dass R auch gleich OH sein kann.

Weniger schwer verständlich erscheint die von Fittig aufgefundene Umlagerung derselben Phenyl-α-oxyisocrotonsäure durch Natronlauge in die isomere α-Ketonsäure, die Benzylbrenztraubensäure, ein Process, der wie folgt verläuft:

$$C_6H_5 - CH = CH - CH\text{-}OH - COOH$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5 - CH_2 - CH = C\text{-}OH - COOH$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CO - COOH$$

eine Umlagerung, welche bei der Säure

$$CH_2 = CH - CH\text{-}CH - COOH$$
$$\downarrow$$
$$CH_3 - CH_2 - CO - COOH$$

auch durch Salzsäure hervorgerufen wird und welcher man auch die von Thiele[13]) beobachtete Umwandlung der α-β- ungesättigten γ-Hydroxysäuren an die Seite stellen kann:

$$R - CH\text{-}OH - \underset{|}{C} = C - COOH$$
$$\downarrow$$
$$R - COH = \underset{|}{C} - CH\text{-}COOH$$

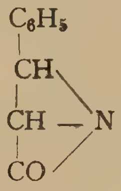
und ebenso die von Salonina[14]) beobachtete Bildung von Propionaldehyd aus Allylalkohol durch Kochen mit Salzsäure:

$$CH_2 = CH - CH_2\text{-}OH$$
$$\downarrow$$
$$CH_3 - CH = CH\text{-}OH$$
$$\downarrow$$
$$CH_3 - CH_2 - CHO$$

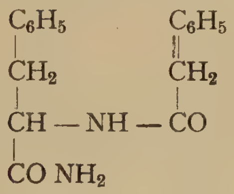
Fast gleichzeitig mit diesen Umlagerungen wurde von Erlenmeyer jun. und Kunlin[14]) eine ähnliche, höchst

13) A. 306, 87. 319, 129.
14) B. 20, Reff. 699.
14*) 307, 146.

merkwürdige Umlagerung aufgefunden. Dieselben studirten die Einwirkung von Ammoniak auf die Phenylbrenztraubensäure und fanden, dass das hierbei auftretende Produkt nicht die ihm von Plöchl[15]) gegebene Formel:



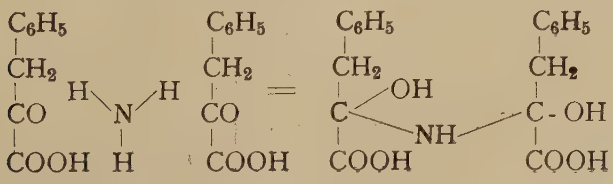
besitzt, sondern die folgende Formel:



Die Bildung eines solchen Moleküls aus der Phenylbrenztraubensäure kann nun durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden:

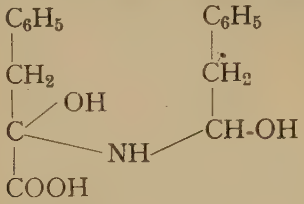
$$2\ C_6H_5 - CH_2 - CO - COOH + 2\ NH_3 = C_{17}H_{18}N_2O_2 + CO_2 + 2\ H_2O.$$

Sieht man von der Amidbildung ,die offenbar einen sekundären Process darstellt ab, so ergibt sich als erste Reaktionsphase zwischen zwei Molekülen und 1 Molekül Ammoniak die folgende:

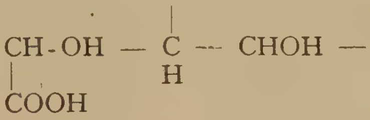


15) B. 19, 3171.

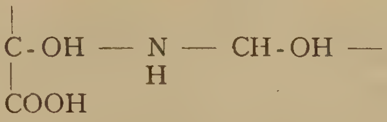
In zweiter Reaktionsphase muss nun ein Molekül CO_2 abgespalten werden und somit entstehen:



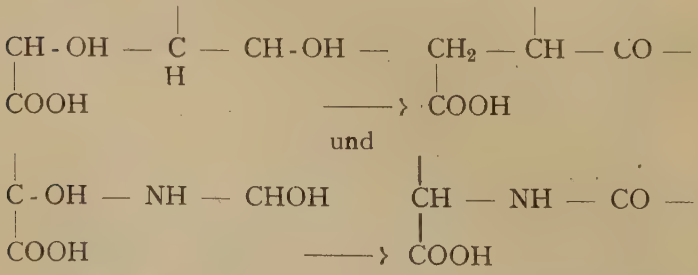
d.h. ein Körper, welcher eine den α-Hydroxylaktonen zu Grunde liegenden Säuren:



analoge Gruppe enthält, in der an Stelle von dem mittelständigen Kohlenstoffatom sich ein Stickstoffatom befindet:

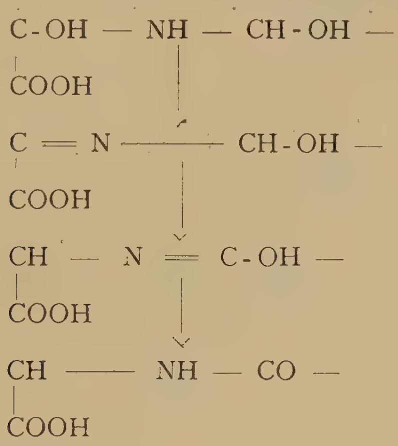


Auf Grund dieser Analogie versteht man es ganz gut, dass diese letztere Gruppe ebenso wie die obige den Gesamt-Sauerstoff nach der γ-Stellung zieht:

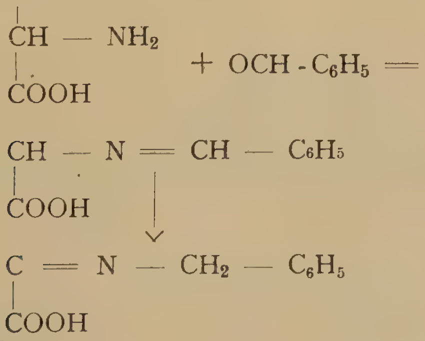


In welchen einzelnen Phasen sich diese letztere Reak-

tion abspielt, kann mit Bestimmtheit nicht angegeben werden, da es bisher nicht gelungen ist, Zwischenprodukte zu isolieren, doch ist es am natürlichsten, auch hier analogen Reaktionsverlauf anzunehmen wie bei der Umlagerung der α-Hydroxylaktone, nämlich:



dies ist derselbe, aber in umgekehrter Richtung, sich abspielende Reaktionsverlauf, den auch Erlenmeyer jun.[16]) für die Bildung des Benzylamins und Isodiphenyloxaethylamins aus α-Amidosäure und Benzaldehyd annimmt:



16) A 307, 70.

Entsprechend dieser Auffassung ist es Herrn Luth[17]) gelungen, aus dem Phenylalanin, welches aus der Phenylbrenztraubensäure und Ammoniak entsteht, durch Einwirkung von Benzaldehyd und Natronlauge wieder Phenylbrenztraubensäure zu erhalten.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Brenztraubensäure erhielt de Jong[18]) Acetamidopropionsäure; er schliesst sich bezüglich des Reaktionsverlaufes der Interpretation Erlenmeyers an.

Alle diese Umlagerungsreaktionen, welche bei so verhältnismässig niedriger Temperatur und so ausserordentlich rasch verlaufen, bieten nach mehr als einer Richtung so viel des Interessanten, dass es wohl gerechtfertigt erscheint, an einem möglichst umfangreichen Material diese Umlagerungen zu studiren.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Erlenmeyer habe ich daher die Umlagerung sowohl der Gruppen:

```
             |
CH-OH  —  C  —  CH-OH  —
|            H
COOH                          und
             |
CH-OH  —  C  =  CH  —
|
COOH
```

als der Gruppe:

```
|
C-OH  —  NH  —  CH-OH  —
|
COOH
```

an je einem Beispiel untersucht.

Zunächst die Umlagerung der ersten Gruppe.

Um zu den Körpern mit der Gruppe:

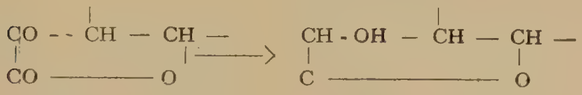
```
CH-OH  —  C  —  CH-OH  —
|            H
COOH
```

---

[17]) Privatmitteilung.

[18]) Inaug.-Dissert. Utrecht 1900.

zu gelangen, gab es bis dahin zwei Wege. Der erste Weg ist der von W. Wislicenus[19]) und Erlenmeyer jun. eingeschlagene, welcher von den α-Oxolaktonen ausgeht und diese durch Reduktion derselben mit Natriumamalgam zu den α-Hydroxylaktonen führt:

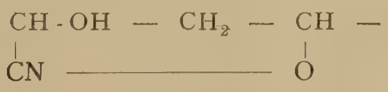


Dieser Weg ist einer sehr ausgedehnten Anwendung fähig.

Der andere Weg, der bisher nur in einem Falle angewandt wurde, ist der von Fittig und Lepère[20]) betretene, vom Aldol ausgehend. Das Aldol giebt bei der Blausäureaddition ein Cyanhydrin

$$CH_3 - CH \cdot OH - CH_2 - CH \cdot OH - CN,$$

welches sich durch Verseifung in die analog constituirten α-Hydroxylaktone



überführen lässt. — Dieser Weg dürfte auch in Zukunft nur eine beschränkte Anwendung finden, da die Homologen des Aldols zu wenig zugängliche Körper sind.

Dagegen steht theoretisch noch ein anderer Weg offen, den ich, wie im Folgenden gezeigt wird, mit Erfolg betreten konnte.

Den α-Oxolaktonen liegen α-Oxo-γ-Hydroxysäuren zu Grunde und wie diese bei der Reduktion in α-γ-Dihy-

---

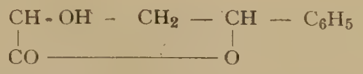
19) B. 26, 2144.
20) Inaug.-Dissert. Strassburg 1900.

droxysäuren übergehen, so war es nicht unwahrscheinlich durch Reduktion der α-γ-Dioxosäuren gleichfalls zu α-γ-Dihydroxysäuren zu gelangen. Solcher α-γ-Dioxosäuren sind aber durch die Untersuchungen von Claisen[21]) und anderer eine Reihe bekannt geworden und der Weg zu ihrer Gewinnung ist ein relativ einfacher:

Wie Claisen gezeigt hat, gelingt es meist recht leicht, Ketone mit der Gruppe — $CO-CH_3$ mit Oxalester zu kondensiren zu den Estern der α-γ-Dioxosäuren:

$$R - CO - H_3C + COOC_2H_5 - COOC_2H_5 = R - CO - CH_2 - CO - COOG_2H_5.$$

Auch die den Estern zu Grunde liegenden Säuren sind in einzelnen Fällen durch Verseifung aus den Estern zu erhalten. So gelingt es vor allem leicht, den aus Acetophenon und Oxalester entstehenden Benzoylbrenztraubensäureester zu der Benzoylbrenztraubensäure zu verseifen, und ich wählte diese Säure zu dem Versuche, aus ihr die α-γ-Dihydroxysäure zu erhalten, weil die so zu erwartende α-γ-Dihydroxysäure resp. deren Lakton noch aus anderen Gründen ein besonderes Interesse beansprucht:



Es ist dies nämlich dasjenige Lakton, welches man als Zwischenprodukt erwarten sollte bei dem Uebergang der Phenyl-α-oxyisocrotonsäure in Benzoylpropionsäure, unter der Voraussetzung, dass dieser Uebergang über die α-Hydroxylaktone erfolgte, welches aber Fittig nicht erhalten hat.

---

[21]) B. 20, 2184; B. 22, 1132.

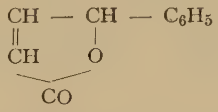
Wie die im experimentellen Teil mitgeteilten Versuche zeigen, gelingt es sehr leicht die Benzoylbrenztraubensäure durch Natriumamalgam zu der α-γ-Dihydroxysäure zu reducieren, welche dann bei Ansäuern mit Salzsäure direkt in das α-Hydroxy-γ-phenylbutyrolakton übergeht. — Anscheinend ist dieses Lakton identisch mit dem Körper, den F. Kopisch[22]) durch Reduktion des Phenylbromoxybutyrolaktons erhielt.

Ausser durch die Analyse wurde das Lakton noch durch die Darstellung und Analyse eines Ba-Salzes der α-γ-Dihydroxysäure charakterisirt.

Es war nun von grösstem Interesse zu sehen, ob und unter welchen Bedingungen sich dieses α-Hydroxylakton in die γ-Ketonsäure, d.i. die Benzoylpropionsäure verwandeln lässt.

Wie die Versuche lehrten, geht das Lakton bei nur zweistündigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Benzoylpropionsäure über. Zwischenprodukte lassen sich bei unterbrochenen Versuchen nicht nachweisen ,sondern neben unverändertem Lakton war nur Benzoylpropionsäure nachzuweisen.

Unter der Annahme ,dass die α-Hydroxylaktone in der Weise Wasser abspalten, dass das Hydroxyl aus der α-Stellung mit Wasserstoff in β-Stellung heraustritt, hätte man in erster Linie das jüngst von Thiele[23]) dargestellte Phenylcrotonlakton



erwarten sollen; dasselbe ist aber so unbeständig, dass

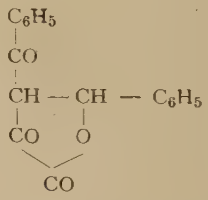
[22]) B. 27, 3112.
[23]) loc. cit.

es nicht zu verwundern ist, dass es nicht abzuscheiden ist; auch das β-γ-ungesättigte Lakton, welches sich daraus bilden muss, wird wohl bei der Reaktion in dem Masse, wie es entsteht, gleich weiter in Benzoylpropionsäure verwandelt.

Dagegen schien es nicht ausgeschlossen, dass man bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zu einem der ungesättigten Laktone gelangen könne. Die Versuche ergaben indessen, dass sowohl in der Kälte wie in der Wärme lediglich die OH-Gruppe acetylirt wird, ein Zeichen dafür dass das Hydroxylakton selbst relativ beständig ist, sodass man annehmen kann, dass wenn es sich bei der Umlagerung der Phenyl-α-oxyisocrotonsäure intermediär bildete, es von F i t t i g hätte beobachtet werden müssen.

Im Anschluss an diese Untersuchungen habe ich noch einige Derivate der Benzoylbrenztraubensäure dargestellt und untersucht.

Gegen aromatische Aldehyde, es wurden untersucht Benzaldehyd. Anisaldehyd und Piperonal, verhält sich die Benzoylbrenztraubensäure wie eine normale α-Ketonsäure, indem sie mit diesen Aldehyden zu α-Oxolaktonen, z.B. folgender Form



zusammentritt, die sich ganz wie die anderen Oxolaktone acetyliren und benzoyliren lassen; dagegen gelang es nicht, dieselben zu α-Hydroxylaktonen zu reduciren.

In zweiter Linie habe ich die Umlagerung einer Säure mit der Gruppe

$$— CH = \overset{|}{C} — CH \cdot OH — COOH$$

in die γ-Ketonsäure untersucht.

Die erste Säure mit dieser Gruppe wurde, wie bereits erwähnt, von Fittig durch Verseifung des Zimtaldehydcyanhydrins mit Salzsäure in der Kälte erhalten.

Zwei neue, viel einfachere Wege zur Gewinnung solcher Säuren hat Erlenmeyer jun. in Gemeinschaft mit einer Reihe von Schülern aufgefunden. Der erste Weg beruht auf der Reduktion der α-Oxolaktone mit Zinkstaub und Eisessig. So giebt das α-Oxo-β-γ-diphenylbutyrolakton bei dieser Reduktionsweise die folgende Säure:

$$C_6H_5 — CH = \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C} — CH \cdot OH — COOH$$

welche durch Salzsäure sehr leicht in Desylessigsäure übergeht.

Ein zweiter Weg geht von der Brenztraubensäure aus. Wie die Untersuchungen von Erlenmeyer jun. mit Stirm[24]) Roth[25]) und Gärtner[26]) zeigen, gelingt es leicht die Brenztraubensäure durch Natriumhydroxyd mit aromatischen Aldehyden in Condensation zu bringen. Dabei entstehen prachtvoll gelb gefärbte β-γ-ungesättigte α-Ketonsäuren der allgemeinen Formel

$$R — CH = CH — CO — COOH.$$

24) B. 36, 2527.
25) Privatmitteilung.
26) Privatmitteilung.

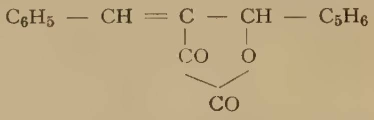
Alle diese Säuren enthalten die Gruppe

$$R - CH = CH - CO,$$

das ist dieselbe Gruppe, welche sich im Benzalaceton und den beiden Benzallävulinsäuren vorfindet .Diese Gruppe sollte nach der Theorie von Thiele[27]) in der folgenden Weise reducirt werden:

$$R - CH = CH - CO \longrightarrow R - CH_2 - CH_2 - CO$$

Auch das von Erlenmeyer jun. und Fedorowsky[28]) untersuchte ungesättigte Lakton der Formel



welches genau dieselbe Gruppe wie die β-γ ungesättigten α-Ketonsäuren enthält, wird in erster Linie an der Kohlenstoffdoppelbindung reducirt.

Auf Grund theoretischer Erwägungen aber kam Erlenmeyer jun.[29]) zu der Ansicht, dass bei den β-γ-ungesättigten α-Ketonsäuren in erster Linie die Ketongruppe reducirt werde und es gelang ihm dieses zu beweisen, indem er aus der Säure

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - COOH$$

durch Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser nach etwa 2½ Stunden lediglich die Phenyl-α-oxyisocrotonsäure

$$C_6H_5 - CH = CH - CH\text{-}OH - COOH$$

erhielt.

[27]) A. 306, 87.
[28]) B. 35, 1937.
[29]) Journ. f. prakt. Chemie Neue Folge 65, 346.

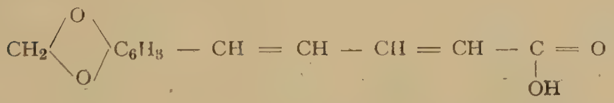
Auch alle anderen untersuchten β-γ-ungesättigten α-Ketonsäuren wurden in der CO-Gruppe reducirt, woraus hervorgeht, dass die Thiele'sche Theorie einer Einschränkung bedarf.

Noch viel eklatanter tritt dies an dem von mir untersuchten Beispiel hervor.

Ich stellte mir durch Condensation von Zimtaldehyd und Brenztraubensäure die Säure der folgenden Constitution her:

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - CO - COOH$$

und erhielt dieselbe in schönen, orangerot gefärbten Nadeln. Die Säure enthält dieselbe Gruppe wie die von Fittig[30]) auf ihre Reduktion untersuchte Piperinsäure



$$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}} = O$$

Auf Grund der Ausführungen von Thiele sollte also die letztere Säure, welche in gerader Kette das conjugierte System

$$CH = CH - CH = CH - \text{mit } CO$$

verbunden enthält, in erster Linie zu einer Säure

$$C_6H_5 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CO$$

reducirt werden.

Nach den von Erlenmeyer jun. gemachten Erfahrungen aber musste das erste Reduktionsprodukt die Formel

[30]) A. 152, 47; 172, 158; 216, 171; 227, 46.

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - CH\text{-}OH - COOH$$

besitzen.

Ausser diesen Formeln waren noch die folgenden denkbar:

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH = CH - CO - COOH$$
$$C_6H_5 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - CO - COOH$$

Gesetzt den Fall, dass das erste Reduktionsprodukt die Formel

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - CH\text{-}OH - COOH$$

besitzt, so war es wahrscheinlich, dass eine solche Säure, wie alle β-γ ungesättigten α-Hydroxysäuren sich in die isomere γ-Ketonsäure

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - CH_2 - CH_2 - COOH$$

verwandeln lassen müsse, d.h. in die δ-Benzallävulinsäure,[31]) welche früher von Erlenmeyer jun. durch Condensation von Benzaldehyd und Lävulinsäure mit Hilfe von Natronhydrat erhalten worden war.

Wie die Versuche lehrten, findet tatsächlich die Reduktion in dem von Erlenmeyer vermuteten Sinne statt.

Zuerst wurde versucht, die Säure mit Natriumamalgam und Wasser zu reducieren. Dabei zeigte es sich aber, dass die Reduktion der Säure trotz der vielen Doppelbindungen sehr viel schwerer von Statten ging als bei allen anderen β-γ ungesättigten α-Ketonsäuren. Nach 8-10 Tagen war die Reduktion noch nicht beendet, während die anderen ungesättigten α-Ketonsäuren bereits in wenigen Stunden reducirt sind. Es wurde deshalb dazu übergegangen die Reduktion in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Eisessig auf dem Wasserbad vor sich gehen zu lassen. In einigen Stunden ist die anfangs gelb

[31]) B. 23, 74.

gefärbte Lösung entfärbt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols fällt auf Zusatz von viel Wasser ein voluminöser weisser Niederschlag — durch Aussalzen wird die Ausscheidung beschleunigt — welcher das in Wasser schwer lösliche Natriumsalz der reducirten Säure vorstellt.

Suspendirt man den Niederschlag in Wasser und zersetzt mit verdünnter Salzsäure ,so erhält man die freie reducirte Säure, welche durch Krystallisation aus Benzol rein gewonnen wird. Sie schmilzt bei 145⁰. Dass diese Säure die beiden Kohlenstoffdoppelbindungen noch enthält, ergiebt sich daraus, dass sie beim Kochen mit Natronlauge zersetzt wird unter Abscheidung von Zimtaldehyd.

Kocht man aber die reine Säure etwa 1 Stunde mit verdünnter Salzsäure ,so löst sich alles bis auf eine geringe Menge eines harzigen Oels auf. Nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle der δ-Benzallävulinsäure aus. Die mehrmals aus heissem Wasser krystallisirte Säure schmilzt bei 123⁰, eine Mischprobe mit auf andrem Wege erhaltener δ-Benzallävulinsäure bei derselben Temperatur. Beim Kochen mit Natronlauge findet Zersetzung statt unter Abscheidung von Benzaldehyd. In Eisessiglösung addirt die Säure Brom und giebt das von Erlenmeyer jun.[32]) beschriebene Dibromid vom Zersetzungspunkt 153-154⁰. In conc. Schwefelsäure löst sich die Säure genau wie ganz reine Benzallävulinsäure mit gelber Farbe. Die Analyse ergab die auf die Formel

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - CH_2 - CH_2 - COOH$$

berechneten Werte.

Die Umwandlung der Cinnamylidenbrenztraubensäure in Benzallävulinsäure auf diesem Wege stellt gleichzeitig

32) B. 23, 76.

einen Beweis für die Constitution der δ-Benzallävulinsäure vor.

Da aber diese Säure durch Alkalien in ihre Componenten gespalten wird, hat man hier einen Weg, um die einfachste α-Ketonsäure, die Brenztraubensäure, in die einfachste γ-Ketonsäure, die Lävulinsäure zu verwandeln.

Die Untersuchungen auf diesem Gebiete werden weiter fortgeführt.

Die Umlagerung der Gruppe

CH-OH — NH — CH-OH —
|
COOH

habe ich anschliessend an die Versuche von Erlenmeyer jun. und Kunlin[33]) bei der Glyoxylsäure untersucht.

Die genannten Autoren hatten bereits festgestellt, dass der Syrup, den man erhält, wenn man ein Molekül Glyoxylsäure mit Ammoniumcarbonat sättigt und dann mit einem zweiten Molekül Glyoxylsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt, bei der Zersetzung mit Salzsäure zerfällt in Glycocoll und Ameisensäure, sodass man daraus den Schluss ziehen kann, dass dieser Syrup aus Formylglycocoll

CH_2 — NH — CHO
COOH

besteht.

Wie im experimentellen Teile gezeigt ist, ist es mir gelungen, aus dem Syrup ein Ba-Salz darzustellen, welches die Zusammensetzung des formylamidoessigsauren Ba zeigt. Bei der Zersetzung erhielt ich aber daraus wieder Syrup, und es ist mir nicht gelungen, das Formyl-

[33]) B. 35, 2438.

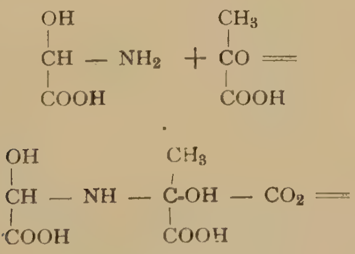
glycocoll in fester Form zu erhalten.

Versuche, das Formylglycocoll analog wie das Oxalyldiglycocoll aus Glycocoll und Ameisensäureester nach der Methode von Kerp[34]) zu erhalten, ergaben eine Zersetzung des Esters, aber das Glycocoll blieb unverändert.

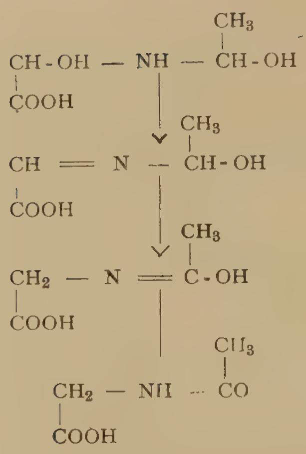
Das gleiche Ba-Salz, allerdings in minimaler Ausbeute, erhielt ich aus der Dichloressigsäure durch Einwirkung von Ammoniak.

Es war nun nach diesen Versuchen nicht ausgeschlossen, dass man die Reaktion auch mit 2 verschiedenen α-Oxosäuren ausführen konnte.

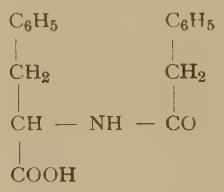
Zu dem Zweck wurde Glyoxylsäure mit Ammoniumcarbonat neutralisirt und sodann 1 Molekül Brenztraubensäure zugefügt. Es fand eine neue Kohlensäureentwicklung statt und aus dem Reaktionsprodukt liess sich Acetursäure gewinnen, welche entsprechend der Gleichung entstanden sein muss:



[34] B. 30, 578.



Versuche, in der gleichen Weise Phenylbrenztraubensäure mit Brenztraubensäure zu verkuppeln, ergaben ausschliesslich Phenylacetylphenylalanin



woraus hervorgeht, dass in diesem Falle nur die Phenylbrenztraubensäure allein in Reaktion tritt.

Auch wurden Versuche angestellt, von α-Ketonsäuren aus mit Aldehydammoniak zu ähnlichen Produkten zu gelangen, oder durch Einwirkung von Aldehyden auf die Ammoniaksalze der α-Ketonsäuren analoge Produkte zu erhalten, jedoch führten die bisher angestellten Versuche zu keinem positiven Resultat.

Experimenteller Teil.

A. Umlagerung der Gruppe

```
                      |
CH·OH — C — CH·OH —
|                     H
COOH
```

Darstellung der Benzoylbrenztraubensäure.

Die Darstellung der Benzoylbrenztraubensäure geschah nach der von Claisen[35]) angegebenen Methode:

Eine Mischung von 121 g Oxalessigester und 100 g Acetophenon wird in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 38 g Natrium in 380 g absolutem Alkohol gegossen. Alsdann dampft man auf dem Wasserbade unter Umrühren den Alkohol ab. Der zuerst gelbgrüne, an der Oberfläche eine braune Kruste bildende Teig erscheint, wenn völlig trocken, als eine gelbe amorphe Masse. Dieselbe wird im Mörser zu einem feinen Pulver zerrieben und dann in einem grossen Stutzen in viel kaltem Wasser unter Umrühren gelöst. Hierauf säuert man mit Essigsäure an, wodurch sich Benzoylbrenztraubensäureester und Oxalyldiacetophenon abscheiden. Nachdem man von dem Niederschlag abfiltrit hat, fällt man aus dem Filtrat die Benzoylbrenztraubensäure mit verdünnter Salzsäure aus. Den Niederschlag filtrit man an

---
[35]) B. 20, 2184. B. 21, 1132.

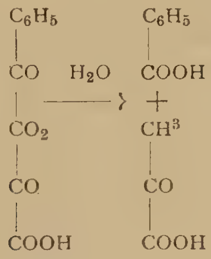
der Saugpumpe ab, wäscht mehrere Male mit kaltem Wasser aus und trocknet zwischen Filtrirpapier. Dann kocht man mit Chloroform am Rückflüsskühler aus, lässt auskrystallisiren und unterwirft das Krystallisationsprodukt so oft dieser Operation, bis es den Schmelzpunkt 156° zeigt, wozu dreimaliges Umkrystallisiren erforderlich ist.

Behandlung der Benzoylbrenztraubensäure mit verdünnter Schwefelsäure.

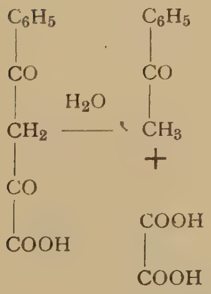
Um zu untersuchen, ob sich die Benzoylbrenztraubensäure durch Behandlung mit Schwefelsäure in Benzoësäure und Brenztraubensäure spalten lasse, wurden 10 g Benzoylbrenztraubensäure mit 75 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Beim Kochen bemerkte man die allmähliche Bildung eines braunen Oels, das sich am Gefässboden ansammelte. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit hatten sich Krystalle abgeschieden, die teilweise von dunkelgefärbtem Oel eingeschlossen waren. Beim Abfiltriren an der Saugpumpe blieben die Krystalle auf dem Filter, während das Oel in das Filtrat ging; nach dem Geruch zu schliessen, war das Oel Acetophenon. Die Krystalle wurden nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser von dem Filter genommen und getrocknet. Um die Substanz völlig zu reinigen, wurde sie in wässeriger Lösung mit Tierkohle gekocht. Nach dem Abfiltriren der letzteren und Eindampfen des Filtrates schieden sich beim Erkalten desselben farblose Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 156° liegt. Eine Mischprobe mit reiner Benzoylbrenztraubensäure ergab ebenfalls den Schmelzpunkt 156°; es liegt also offenbar die letztere vor. Bei weiterem Erhitzen des Körpers 156° mit verdünnter Schwefelsäure verlief die Spaltung unter denselben Erscheinungen weiter. —

Das von der Benzoylbrenztraubensäure befreite Filtrat

wurde durch ein gehärtetes Filter von dem Acetophenon getrennt und hierauf mit Ammoniak und Chlorcalciumlösung versetzt. Es fiel ein weisser Niederschlag aus, der sich als in Essigsäure unlöslich erwies, also Calciumoxalat darstellte. — Ein Teil des Filtrates wurde auf Anwesenheit von Brenztraubensäure und Benzoësäure geprüft; dieselben konnten aber nicht nachgewiesen werden. Die Spaltung verlief also nicht wie vermutet:



sondern:



Reduktion der Benzoylbrenztraubensäure mit vierprozentigem Natriumamalgam. Darstellung des α-Hydroxy-γ-phenylbutyrolaktons.

Bei der Reduktion wurde wie folgt verfahren:

10 g Benzoylbrenztraubensäure wurden in Wasser suspendirt und dann allmählich mit etwa dem zehnfachen der

berechneten Menge vierprozentigem Natriumamalgam versetzt. In dem Masse, wie die Flüssigkeit alkalisch wird, löst sich die Benzoylbrenztraubensäure auf. Die überschüssige Natronlauge wurde von Zeit zu Zeit mit verdünnter Salzsäure abgestumpft; jedoch wurde die alkalische Reaktion vorwalten gelassen. Im Verlaufe der Reaktion erwärmte sich die Lösung etwas, weshalb das Gefäss unter der Wasserleitung abgekühlt wurde. Das Ende der Reaktion lässt sich, da die Benzoylbrenztraubensäure mit Eisenchlorid eine Rotfärbung giebt, mit Hülfe dieser Farbenreaktion leicht erkennen. — Zu diesem Zweck giesst man etwas von der Lösung in ein Reagensglas, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus. Nachdem man die ätherische Lösung abgehoben, und den Aether zum grössten Teil verdampft hat, versetzt man den Rest mit Alkohol. Zu dieser Lösung giebt man einige Tropfen Eisenchloridlösung, die, sobald die Reduktion beendigt ist, keine Rotfärbung mehr verursacht.

Nach vollendeter Reduktion wurde vom Quecksilber abgegossen. Auf der Lösung selbst schwamm eine schmutzig-gelbe, klebrige Haut, von der abfiltrit wurde.

Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert; es bildete sich ein weisser, flockiger Niederschlag, der aber bald in Lösung ging. Nun wurde diese Lösung etwa 15-20 mal mit Aether extrahirt, wobei jedesmal vor dem Abdampfen des Aethers die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet wurde. —

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches ins Vakuum gebracht, bald erstarrt. Die abgeschiedene Krystallmasse wurde auf einem Tonteller getrocknet und hierauf in heissem Chloroform gelöst. Nach dem Erkalten wurde solange Ligroïn zugesetzt, bis an der Oberfläche eine beim Umschütteln nur mehr schwer verschwindende milchige Trübung entstand. Nach länge-

rem Stehen krystallisirte aus dieser Lösung ein farbloser Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform + Ligroïn in kleinen farblosen Nädelchen ausfiel, die den Schmelzpunkt 125° zeigen.

Nach dem Trockenen ergab der Körper bei der Analyse genau auf die Formel $C_{10} H_{10} O_3$ -stimmende Zahlen:

0,1815 g Substanz ergaben
0,4493 g CO_2 und 0,0926 g H_2O.

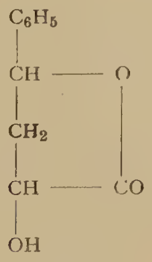
Gefunden:

C = 67,40%
H = 5,65%

Berechnet für $C_{10} H_{10} O_3$

C = 67,41%
H = 5,62%

Da der Körper vollkommen neutral reagirt ,so kann ihm, entsprechend seiner Entstehung nur die Formel zukommen.



α - Hydroxy - γ - phenylbutyrolakton.

Die Substanz löst sich in kaltem Wasser schwerer, leicht in heissem. In Benzol und Chloroform ist sie leicht, in Alkohol und Aether schwerer löslich; in Ligroïn löst sie sich nicht.

Die Ausbeute an Hydroxylakton betrug fast die Hälf-

te der angewandten Menge von Benzoylbrenztraubensäure.

Zur näheren Charakterisirung des Hydroxylaktons stellte ich das Ba-Satz der entsprechenden α-γ-Dihydroxysäure dar.

Ba-Salz.

Die heisse wässrige Lösung des α-Hydroxy-γ phenylbutyrolaktons wurde mit Barythydrat versetzt und das überschüssige Baryum durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung entfernt. Nach dem Abfiltriren vom Baryumcarbonat dampfte ich das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne ein und erhielt so einen weissen, pulverförmigen Körper. Dieser wwurde nach dem Trocknen bis zur Gewichtsconstanz analysirt. —

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3701 g Substanz ergaben
0,1648 g Ba SO_4,

Gefunden:

Ba. = 26,18%

Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_4)_2$ Ba

Ba = 25,99%

Acetylverbindung des α-Hydroxy-γ-phenylbutyrolaktons.

Es lag die Vermutung nahe, dass sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Hydroxylakton sowohl die Acetylverbindung desselben als auch (bei Zusatz von conc. Schwefelsäure) ein ungesättigtes Lakton bilden könnte. Ich variirte daher die Versuchsbedingun-

gen nach den verschiedensten Richtungen, erhielt aber stets die Acetylverbindung.

1) 2 g Hydroxylakton wurden unter Umrühren in einer Mischung von wenig Essigsäureanhydrid und einem Tropfen conc. Schwefelsäure gelöst. Da sich eine ziemliche Wärmeentwicklung bemerkbar machte, wurde das Reaktionsgefäss kurze Zeit in Eiswasser gestellt und dann eine Stunde bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Hierauf wurde es in etwa das sechsfache Volumen kaltes Wasser gegossen. Am Boden des Gefässes sammelte sich ein farbloses Oel, das durch Umrühren zähflüssiger wurde, bis es schliesslich zu einer festen Masse erstarrte. Während des ganzen Vorganges bemerkte man eine erhebliche Wärmeentwicklung, die durch Spülen des Gefässes mit Leitungswasser vermindert wurde. Nach 24 Stunden wurde das Reaktionsprodukt durch Filtration an der Saugpumpe von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt, getrocknet und hierauf mit Alkohol gekocht. Beim Erkalten der Lösung fielen farblose Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 89⁰ liegt.

Wie schon erwähnt, variirte ich die Versuchsbedingungen- und zwar sowohl in Bezug auf die Temperatur als auch auf die Dauer der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Hydroxylakton:

	Reaktionsdauer	Temperatur
2)	15 Min.	Zimmertemperatur (16⁰)
3)	30 „	30⁰
4)	45 „	60⁰
5)	60 „	100⁰

6) Schliesslich entschloss ich mich noch, das Hydroxylakton mit Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen conc. Schwefelsäure über den Siedepunkt des Essigsäureanhy-

drids zu erhitzen, und zwar eine Stunde lang am Rückflusskühler. — Bei den einzelnen Versuchen wurde mit je einem halben Gramm Hydroxylakton operirt. Während bei den Versuchen, die bis zu einer Temperatur von 100° ausgeführt wurden, beim Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser sich ein farbloses Oel bildete, erhielt ich bei dem letzten Versuche ein dunkelrot gefärbtes Oel, das aber auch bald erstarrte und sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als farbloser Körper ausschied.

Alle angeführten Versuche führten zu dem Körper vom Schmelzpunkt 89°. Die nach 1) erhaltenen Krystalle wurden nach dem Trocknen im Exsiccator analysirt:

0,1920 g Substanz lieferten 0,4604 g CO_2 und 0,1044 g H_2O.

Gefunden

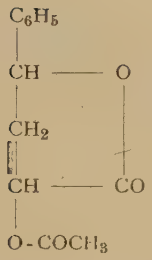
C = 65,39%
H = 6,04%

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$

C = 65,45%
H = 5,45%

Ein Teil der Substanz wurde mit Natronlauge gekocht und die Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es fiel sofort ein farbloser Körper aus, der die Krystallform und den Schmelzpunkt 125° des α-Hydroxy-γ-phenylbutyrolaktons zeigte. — Eine Mischprobe mit letzterem zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 125°.

Es liegt also zweifellos die Acetylverbindung des Hydroxylaktons vor; ihr entspricht die Formel:



In Aether ist der Körper sehr leicht löslich, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Wasser, sowie in Chloroform, Benzol und Ligroïn.

Umlagerung des α-Hydrox-γ-phenylbutyrolaktons in β-Benzoylpropionsäure.

Auffallend ist die Leichtigkeit, mit welcher das α-Hydroxy-γ-phenylbutyrolakton durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in β-Benzoylpropionsäure übergeht.

5 g Hydroxylakton wurden mit etwa 75 ccm 7 procentiger Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Die Substanz schmolz zuerst unter Wasser und an der Oberfläche schwammen gelbe Oeltröpfchen. Nach und nach ging aber das Oel in Lösung und letztere nahm eine gelbliche Farbe an. — Wenn man das Erhitzen nach der ersten halben Stunde unterbricht, zeigt die Flüssigkeit beim Erkalten ein weisses, emulsionartiges Aussehen, das bei weiterem Erhitzen wieder verschwindet. — Es zeigte sich, dass die Reaktion nach zwei Stunden als beendet angesehen werden kann; denn unterbricht man jetzt das Erhitzen, so bleibt die Flüssigkeit zuerst klar und bei langsamem Erkalten erfüllt sie sich mit prachtvollen, speerförmigen Krystallen, welche in ihrem Aussehen vollständig mit denen der β-Benzoylpropionsäure übereinstimmen. — Nach dem Abfiltriren wurden die Krystalle in Wasser gelöst und zwecks Reinigung mit Tierkohle ge-

kocht. Die Lösung wurde heiss von der Tierkohle abfiltrirt und das Filtrat erkalten lassen. Die sich aus dem Filtrat abscheidenden Krystalle wurden an der Saugpumpe abgesaugt und getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt genau bei 116⁰.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1814 g Substanz lieferten 0,4471 g CO_2 und 0,0904 g H_2O.

Gefunden

C = 67,22%
H = 5,53%

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$:

C = 67,41%
H = 5,62%

Die wässrige Lösung der Krystalle reagirt sauer. Die Krystalle lösen sich unter Kohlensäureentwicklung in Sodalösung. Eine Mischprobe mit reiner Benzoylpropionsäure, aus Benzol und Bernsteinsäureanhydrid dargestellt, schmilzt ebenfalls bei 116⁰. Diesen Daten und der Analyse entsprechend, liegt hier die β-Benzoylpropionsäure vor, von der Formel:

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - COOH.$$

Zur näheren Charakterisirung dieser Säure stellte ich ihr Baryumsalz und das ungesättigte Lakton vom Schmelzpunkt 92⁰ dar.

Baryumsalz der Benzoylpropionsäure.

Benzoylpropionsäure wurde in Wasser gelöst und diese

Lösung mit Baryumhydroxyd versetzt. Das überschüssige Baryum wurde durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Nachdem vom Baryumcarbonat abfiltrirt war, wurde das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Das weisse, sich warzenförmig bildende Salz wurde getrocknet und analysirt.

Eine Ba-Bestimmung ergab folgende Werte:

0,3290 g Substanz lieferten 0,1556 g Ba SO_4

Gefunden

Ba = 27,81%

Berechnet für $(C_{10}H_9O_3)_2$ Ba

Ba = 27,90%

Darstellung des γ-Phenyl △ β-γ crotonlaktons.

Die Darstellung geschah nach den Angaben Thiele's: 2 g Benzoylpropionsäure wurden in einer Mischung von wenig Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen conc. Schwefelsäure unter Eiskühlung gelöst. Nachdem die Lösung eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen war, wurde sie in etwa das sechsfache Volumen Wasser gegossen. Hierbei sammelte sich am Boden des Gefässes eine rote Oelschicht, die nach längerem Umrühren mit einem Glasstabe zu einer festen roten Masse erstarrte. Nach dem Abfiltriren und Trocknen wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisirt; er fiel in roten Blättchen aus, die merkwürdigerweise trotz wiederholten Umkrystallisirens ihre rote Farbe nicht verlieren. Die Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 92°.

Bei der Umlagerung des α-Hydroxy-γ-phenylbutyprolaktons in Benzoylpropionsäure durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ist es nicht ausgeschlossen, dass sich ein Zwischenprodukt bildet.

Zur Aufklärung dieser Frage verfolgte ich den Einfluss der Einwirkungsdauer der Salzsäure genauer.

2 g Hydroxylakton vom Schmelzpunkt 125° wurden mit 60 ccm verdünnter, 7 prozent. Salzsäure 10 Minuten lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich das Hydroxylakton fast quantitativ wieder aus. — Dieselbe Substanz wurde nun in derselben Salzsäure eine weitere Viertelstunde erhitzt. Beim Erkalten schied sich wiederum Hydroxylakton, jedoch schon in geringerer Menge, aus. Nachdem es durch Schmelzpunktbestimmung charakterisirt worden war, wurde das Erhitzen wiederum eine Viertelstunde fortgesetzt. Dieses Mal schied sich trotz mehrtägigen Stehenlassens nur noch wenig unverändertes Hydroxylakton aus. Dieses wurde durch Filtration von der Lösung befreit und als Hydroxylakton durch Schmelzpunktbestimmung und Mischprobe erkannt.

Das Filtrat wurde nun mehrere Male ausgeäthert. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein gelber Syrup zurück, der im Vakuum zu einem Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde auf einem Tonteller getrocknet. Die Krystalle zeigten saure Reaktion; ich versuchte, sie in doppelt kohlensaurer Natriumlösung in Lösung zu bringen; sie lösten sich aber nur zum Teil. Die Lösung selbst wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt; es fiel Benzoylpropionsäure vom Schmelzpunkt 116° aus. — Die ungelöst gebliebenen Krystalle von neutraler Reaktion wurden aus Alkohol umkrystallisirt. Ihr Schmelzpunkt 125°, sowie ihre Krystallform liessen sie als unverändertes Hydroxylakton erkennen. —

Bei noch längerem Kochen mit Salzsäure (also etwa

2 Stunden), zeigte sich alles Hydroxylakton in Benzoylpropionsäure verwandelt.

Aus alledem folgt, dass die Umlagerung des Hydroxylaktons in Benzoylpropionsäure mit grosser Leichtigkeit vor sich geht; in dem vorliegenden Fall ist ein Zwischenprodukt nicht fassbar; wenn es wirklich entstehen sollte, lagert es sich sofort in Benzoylpropionsäure um.

Condensation von Benzoylbrenztraubensäure mit Benzaldehyd.

20 g Benzoylbrenztraubensäure wurden fein pulverisirt und in einem Erlenmeyerkolben mit 11 g Benzaldehyd versetzt; das Gemisch wurde in wenig conc. Salzsäure suspendirt. In den dünnflüssigen Brei wurde trocknes Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich eine starke Temperaturerhöhung bemerkbar machte. Nach einhalbstündigem Einleiten von Salzsäuregas kann man die Reaktion als beendet betrachten, umsomehr als die Temperatur wieder normal und die Masse immer dickflüssiger wird und schliesslich zu einem Krystallbrei erstarrt. Das Gefäss wurde dicht verkorkt und drei Tage stehen gelassen. Da die dickflüssige Masse schwer aus dem Kolben herauszubringen ist und conc. Salzsäure die Filterfasern zerstört, wurde der Kolbeninhalt mit kaltem Wasser ausgespült, an der Saugpumpe abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Körper mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt. Er fällt in feinen, filzigen Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 216^0 liegt.

Bei der Verbrennung des getrockneten Körpers wurden erhalten:

aus 0,1703 g Substanz 0,4534 g CO_2 und 0,0712 g H_2O.

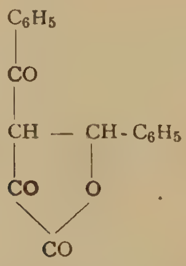
Gefunden:

$C = 72{,}61\,\%$
$H = 4{,}64\,\%$

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_4$

$C = 72{,}85\,\%$
$H = 4{,}28\,\%$

Der Körper reagirt neutral und gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine Rotfärbung; höchst wahrscheinlich ist er identisch mit dem von Knoevenagel auf etwas andre Weise dargestellten (A. 281, 48). Es kommt ihm folgende Formel zu:



Zur näheren Charakterisirung desselben wurden die Benzoyl und Acetylverbindung dargestellt:

Darstellung der Acetylverbindung.

3 g Lakton wurden in wenig Essigsäureanhydrid gelöst und diese Lösung eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung nahm hierbei eine rote Farbe an. Nach eintägigem Stehenlassen wurde das Reaktionsprodukt in einem Becherglase mit etwa dem zehnfachen [illegible] unter Umrühren versetzt. Zuerst bildete sich am Boden des Gefässes eine rote Oelschicht, die

aber bald zu einer festen Masse erstarrte. Nachdem die darüberstehende Flüssigkeit abfiltrirt war, wurde der Rückstand getrocknet und mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. In diesem Lösungsmittel verlor er allmählich die rote Farbe und krystallisirte schliesslich in farblosen, grobkörnigen Krystallen aus, deren Schmelzpunkt bei 95° liegt.

Der Körper ist in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich, in Ligroïn unlöslich.

Bei der Verbrennung der Substanz erhielt ich folgende Resultate:

0,2234 g Substanz ergaben 0,5777 g CO_2 und 0,0907 g H_2O.

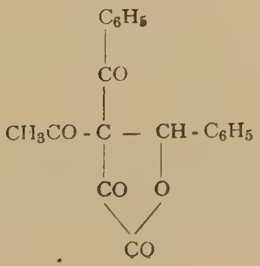
Gefunden

C = 70,52 %
H = 4,51 %

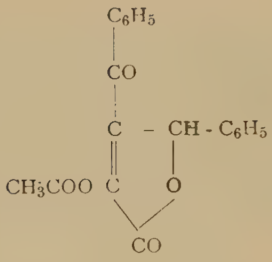
Berechnet für $C_{19} H_{14} O_5$

C = 70,81 %
H = 4,34 %

Der Körper hat also eine der folgenden Formeln:



oder



Darstellung der Benzoylverbindung.

Die Benzoylverbindung wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt:

9 g Lakton vom Schmelzpunkt 216° wurden in einem Mörser fein zerrieben und dann mit 1,5 g Aetznatron in wenig wässriger Lösung zu einem Brei angerührt. Hierwurden 4,5 g Benzoylchlorid zugegeben und die Masse solange mit dem Pistill verrieben, bis sich eine feste, an Mörser und Pistill klebende Substanz bildete und der Benzoylchloridgeruch verschwunden war. Nach dem Abgiessen der über der festen Masse stehenden Flüssigkeit wurde mehrere Male mit verdünnter Natronlauge und kaltem Wasser ausgewaschen; schliesslich wurde an der Saugpumpe scharf abgesaugt und auf dem Filter nochmals mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde die Substanz in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich kleine farblose Krystalle aus. Dieselben färben sich bei 145° rot und schmelzen bei 149°.

Der Körper ist mit Ausnahme von Alkohol in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

Eine Analyse des getrockneten Körpers lierferte folgende Werte:

0,1865 g Substanz ergaben 0,5117 g CO_2 und 0,0755 g H_2O.

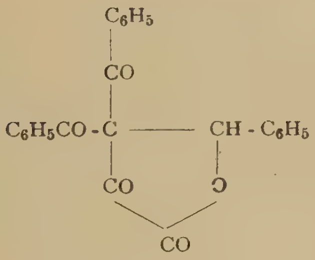
Gefunden:

C = 74,82%
H = 4,49%

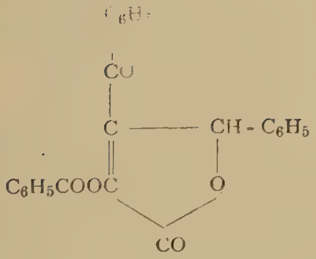
Berechnet für $C_{24} H_{16} O_5$

C = 75,00%
H = 4,16%

Der Körper hat also eine der folgenden Constitutionsformeln:



oder



Meine Absicht, das Lakton vom Schmelzpunkt 216° sowohl mit Natriumamalgam als auch mit Essigsäure und Zinkstaub zu reduciren, gab ich nach mehreren ergebnislosen Versuchen auf, da ich dabei das Lakton zurückerhielt.

Condensation von Benzoylbrenztraubensäure mit Anisaldehyd.

10 g feinpulverisirte Benzoylbrenztraubensäure wurden mit 7 g Anisaldehyd versetzt und das Gemisch mit conc. Salzsäure aufgeschlämmt. Auch hier machte sich beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff eine starke Wärmeentwicklung bemerkbar. Nach völliger Sättigung mit Salzsäure wurde das Reaktionsgefäss verkorkt und drei Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit erwies sich das zuerst dünnflüssige Gemisch als ein starrer, braungefärbter Krystallbrei, der nach dem Verdünnen mit wenig Wasser abfiltrirt wurde. Beim Auswaschen der Krystalle auf dem Filter mit kaltem Wasser und hierauf mit wenig kaltem absoluten Alkohol verschwand die braune Färbung. Der Körper wurde nun mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und fiel schliesslich in farbloser, filziger Form aus. — Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 198°.

Der Körper reagirt neutral ;mit Eisenchlorid giebt er in alkoholischer Lösung eine Rotfärbung.

In Chloroform und Aether ist der Körper leicht löslich.

Eine Verbrennung lieferte folgende Werte:

0,1929 g Substanz gaben 0,4909 g CO_2 und 0,0887 g H_2O.

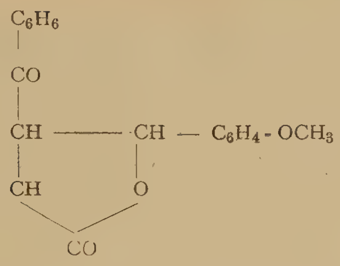
Gefunden:

C = 69,45 %
H = 5,10 %

Berechnet für $C_{18} H_{14} O_5$

C = 69,67 %
H = 4,51 %

Demnach entspricht dem Körper folgende Constitutionsformel:



Condensation von Benzoylbrenztraubensäure mit Piperonal.

Während man bei der Condensation von Benzoylbrenztraubensäure mit Benzaldehyd sowohl als auch mit Anisaldehyd zweckmässig das Gemisch derselben in conc. Salzsäure suspendirt, erweist es sich bei der Condensation mit Piperonal als vorteilhafter, dieselbe in einer Lösung von Eisessig vorzunehmen.

Eine feinpulverisirte Mischung von 10 g Benzoylbrenztraubensäure und 10 g Piperonal wurde in einem Erlenmeyerkolben in etwa dem dreifacchen Volumen Eisessig suspendirt. Alsdann wurde trocknes Salzsäuregas eingeleitet, wobei eine Dunkelfärbung des Eisessigs beobachtet wurde.

Sobald die Erwärmung der Lösung, die mit völligem Auflösen der Substanz verbunden war, nachliess, wurde der Salzsäurestrom unterbrochen und das Gefäss dicht verkorkt.

Nach einigen Tagen zeigte sich eine reichliche Krystallabscheidung am Boden und der Wand des Gefässes, die sich im Laufe einer Woche so vermehrte, dass ein Krystallbrei entstand. — Nachdem dieser mit Eisessig etwas dünnflüssiger gemacht worden war, wurde an der Saug-

pumpe abfiltrirt. Auf der Saugplatte zeigten die Krystalle eine gelbliche Farbe, die durch Auswaschen mit wenig absolutem Alkohol beseitigt wurde.

Nach dem Trocknen und Umkrystallisiren aus Alkohol schieden sich farblose, nadelförmige Krystalle aus, die bei 203° schmolzen und auch bei weiterem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht änderten.

Die Reaktion des Körpers ist neutral; mit Eisenchlorid giebt er in alkoholischer Lösung eine Rotfärbung.

In heissem Alkohol, Chloroform- und Benzol ist der Körper leicht löslich ,schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Eine Analyse des getrockneten Körpers ergab folgende Werte:

0,1821 g Substanz lieferten 0,4429 g CO_2 und 0,0737 g H_2O.

Gefunden:

C = 66,33%

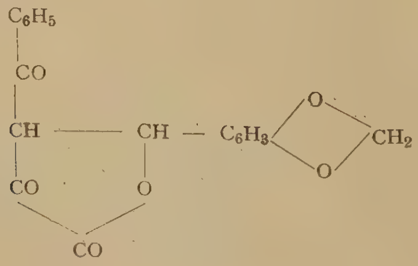
H = 4,49%

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_6$

C = 66,65%

H = 3,70%

Demgemäss entspricht dem Körper folgende Constitutionsformel:



B. Umlagerung der Gruppe

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH\cdot OH - C = CH - \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Condensation von Brenztraubensäure mit Zimtaldehyd unter dem Einfluss von 10proc. Natronlauge.

In einem Erlenmeyerkölbchen wurden 4,5 g Brenztraubensäure und 7,5 g Zimtaldehyd abgewogen und diese Mischung allmählich mit einer Lösung von 3 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser versetzt. Bei dem Zusatz der Natronlauge machte sich ein erhebliche Wärmeentwicklung bemerkbar, weshalb zuerst unter der Wasserleitung abgekühlt wurde. Alsbald bemerkte man die Abscheidung eines gelben Körpers aus der Lösung, dessen Menge bei einstündigem Schütteln sich derart vermehrte, dass der ganze Kolbeninhalt zu einem gelben Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und hierauf an der Saugpumpe scharf abgesaugt. Der Filterrückstand wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen; dann wurden die goldgelben, blättchenförmigen Krystalle auf einem Tonteller getrocknet.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es wesentlich, nur kleinere Mengen von Benztraubensäure und Zimtaldehyd zu condensiren; denn bei Anwendung grösserer als den oben angegebenen Mengen war die Ausbeute relativ viel geringer.'

Zur Darstellung der freien Säure wurde das getrocknete Natriumsalz in ziemlich viel heissem Wasser gelöst; die Lösung wurde heiss filtrirt und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Zuerst fiel

ein gelber Niederschlag, dessen Farbe bald teilweise in rot umschlug. Nach mehrstündigem Stehenlassen konnte man deutlich 2 Schichten unterscheiden, eine rote, untere und eine gelbe, obere Schicht von Krystallen. Zur Reinigung der Säure wurde sie mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisirt, und sie erschien schliesslich in intensiv rot gefärbten Krystallnadeln. Dieselben schmolzen bei 75°. Im Vakuumexsiccator verlor die Substanz an Gewicht und nahm eine gelbe Farbe an.

Eine Wasserbestimmung ergab folgende Werte:

0,414 g lufttrockne Substanz verloren im Vakuumexsiccator 0,033 g H_2O.

Gefunden:

$H_2O = 8{,}21\ \%$

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3 + H_2O$:

$H_2O = 8{,}18\%$

Die Erscheinung, dass beim Ansäuren der Natriumsalzlösung zwei verschieden gefärbte Krystallmassen ausfallen, lässt sich also so deuten, dass die rote wasserhaltig ist, die gelbe nicht.

Im getrockneten Zustand liegt der Schmelzpunkt der Säure bei 107°.

Eine Verbrennung der im Vakuumexsiccator getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0,1972 g Substanz lieferten 0,515 g CO_2 und 0,1158 g H_2O

Gefunden:

$C = 71{,}28\%$

$H = 6{,}4\%$

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$

$C = 71{,}29\%$

$H = 6{,}07\%$

Darnach wäre dem Körper die Formel zuzuschreiben:

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = GH - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CO}}$$

Der Körper ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; hingegen schwer löslich in Ligroïn, Chloroform und Benzol.

Zur Bestimmung der Ketogruppe in obiger Säure wurde ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin geprüft:

1 g Säure wurde in Essigsäure gelöst und diese Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin, ebenfalls in essigsaurer Lösung, versetzt. Es schied sich sofort ein flockiger, roter Niederschlag ab, der sich teilweise zu schmierigen Klumpen zusammenballte. Dieselben wurden von dem Uebrigen getrennt und beide Teile gesondert verarbeitet .Sie ergaben aber dasselbe Resultat.

Nach dem Trocknen wurde mehrere Male aus Benzol umkrystallisirt; in beiden Fällen erhielt ich feine rote Nädelchen ,die durch wenige quadratische gelbe Blättchen durchsetzt waren.

Durch Auslesen gelang es mir einen Teil derselben zu trennen. Die roten Krystalle schmolzen undeutlich bei 172⁰, die gelben um einige Grade höher. Meine Vermutung, dass hier, ähnlich wie bei der Säure, der Körper sowohl mit als auch ohne Krystallbenzol auftrete, bestätigte sich nicht, denn die Substanz verlor selbst nach stundenlangem Trocknen bei 80⁰ im Trockenschrank nicht an Gewicht.

Anscheinend liegt hier ein Gemisch zweier isomerer Hydrazone vor, denn die Analyse der roten Nadeln, welche noch von den gelben Blättchen enthielten, gab die auf das Hydrazon berechneten Werte.

Eine N-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1545 g Substanz lieferten bei 17° C und 760 mm Druck 13,36 ccm feuchten N.

Gefunden:

N = 10,04%

Berechnet für $C_{18} H_{16} O_2 N_2$

N = 9,6%

entsprechend folgender Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - \underset{\displaystyle \underset{\displaystyle N - NH - C_6H_5}{\|}}{C} - COOH \end{array}$$

Eine Trennung der beiden Modifikationen durch Krystallisation ist bisher nicht gelungen.

Die Substanz ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, schwerer in Benzol, Ligroin und Chloroform. In Wasser ist sie unlöslich.

Reduktion der α-Ketonsäure.

Die Reduktion der α-Ketonsäure versuchte ich zuerst mit Natriumamalgam in wässriger Lösung, fand aber, dass selbst nach 8-10 Tagen die Reduktion noch nicht beendigt war.

Auch die Anwendung von Aluminiumamalgam lierferte nicht die gewünschte Oxysäure. Ich ging deshalb dazu über, die Reduktion in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Eisessig vor sich gehen zu lassen.

Diese Methode führte glatt zu der erwarteten Oxysäure. Ich arbeitete unter folgenden Bedingungen:

5 g Säure wurden in einem dickwandigen Rundkolben in einer Mischung von 50 g Eisessig und 125 g absolutem Alkohol gelöst. Dann wurde auf dem Wasserbade erwärmt und etwa 400 g 4% Natriumamalgam allmählich zu der Lösung gegeben. Bald schied sich eine

gelbe, voluminöse Masse ab, die aber nach einiger Zeit, besonders nach dem Zusatz von etwas Eisessig und Alkohol wieder in Lösung ging. Nach fast dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade hatte die Lösung ihre ursprünglich gelbrote Farbe verloren; nun wurde dieselbe vom Quecksilber abgegossen und erkalten lassen. Hierbei schieden sich Krystalle von essigsaurem Natrium in reichlicher Menge ab; von diesen wurde abfiltrirt und das Filtrat durch Destillation auf dem Wasserbade von überschüssigem Alkohol befreit. Die zurückbleibende Lösung wurde mit Kochsalz ausgesalzen, wobei sich das Natriumsalz der Oxysäure als flockiger Niederschlag abschied. Von diesem wurde abfiltrirt und der Filterrückstand auf Thon getrocknet.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Natriumsalz in wenig heissem Wasser suspendirt und diese Suspension mit verdünnter Salssäure angesäuert. Nach 24 Stunden wurde von dem abgeschiedenen krystallinischen Niederschlag abfiltrirt und derselbe nach dem Trocknen mehrere Male aus Benzol, umkrystallisirt, bis die fast farblose Substanz den konstanten Schmelzpunkt 145^0 zeigte.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol ;schwerer in Benzol, fast unlöslich in Chloroform und Ligroin.

Die im Exsiccator getrocknete Substanz ergab bei der Verbrennung folgende Werte:

0,1643 g Substanz lieferten 0,4235 g CO_2 und 0,0847 g H_2O.

Gefunden:

C = 70,29%

H = 5,73%

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$:

C = 70,58%

H = 5,88%

Beim Kochen der Substanz mit Natronlauge tritt deutlich der Geruch nach Zimtaldehyd auf.

Wie im Folgenden näher ausgeführt wird, lagert sich die Säure in die isomere ϑ-Benzallävulinsäure um. Diese Eigenschaft, sich in γ-Ketonsäuren umzulagern, kommt allen β-γ-ungesättigten α-Hydroxysäuren zu. Deshalb muss man dem vorliegenden Körper die Formel:

$$\begin{array}{lllllllll} CH & = & CH & - & CH & = & CH & - & GH\text{-}OH \\ | & & & & & & & & | \\ C_6H_5 & & & & & & & & COOH \end{array}$$

zuschreiben.

Umlagerung der α-Hydroxysäure vom Schmelzpunkt 145° in die Benzallävulinsäure mittels verdünnter Salzsäure.

2 g Säure vom Schmelzpunkt 145° wurden mit 150 ccm 5 procentiger Salzsäure versetzt und am Rückflusskühler gekocht. Die Säure ging beim Erwärmen allmählich in Lösung, wobei sich auf der Oberfläche ein gelbbraunes Oel abschied, dessen Menge sich aber nach und nach verringerte. Nach einstündigem Erhitzen wurde die Lösung durch ein nasses Filter filtrirt, wodurch dieselbe von ungelöst gebliebenem Oel befreit wurde. Das Filtrat trübte sich rasch und nach mehreren Stunden hatte sich ein reichlicher Niederschlag, aus Blättchen und nadelförmigen Krystallen bestehend, abgeschieden. Dieselben wurden mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt, wobei sich schliesslich fast nur noch nadelförmige Krystalle abschieden. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 123°.

Die Verbrennung des Körpers ergab folgende Werte:

0,1642 g Substanz lieferten 0,4258 g CO_2 und 0,0897 g H_2O.

Gefunden:

C = 70,70%
H = 6,07%

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$:

C = 70,59%
H = 5,88%

Der Körper wurde zur weiteren Charakterisirung bromirt.

Hierbei erhielt ich das schon von Erlenmeyer jun.[1]) beschriebene Dibromid der Benzallävulinsäure. — Zur Darstellung desselben löste ich 0,5 g Benzallävulinsäure in wenig Eisessig und versetzte diese Lösung mit 0,4 g Brom (ebenfalls in Eisessig gelöst). Nach wenigen Minuten schieden sich schöne farblose Krystalle aus, die abfiltrirt und getrocknet wurden. Die Substanz bräunt sich bei 150° und zersetzt sich zwischen 153° und 154°.

Wie schon erwähnt, liegt der Schmelzpunkt der von mir dargestellten Benzallävulinsäure bei 123°. Eine Probe derselben giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine Gelbfärbung.

Nach früheren Angaben über Benzallävulinsäure[2]) soll dieselbe aber den Schmelzpunkt 120° besitzen und mit conc. Schwefelsäure eine Rotfärbung geben.

Dies gab mir Veranlassung dazu, die Darstellung der Benzallävulinsäure nach der Methode von Erlenmeyer aus Laevulinsäure und Benzaldehyd zu wiederholen und diese Säure mit der auf dem eben beschriebenen Wege erhaltenen zu vergleichen.

Ich verfuhr hierbei genau nach den Angaben Erlenmeyers[3]): 11,6 g Lävulinsäure wurden in 200 ccm Was-

---

[1]) B. 23, 74.
[2]) A. 258, 129.
[3]) B. 23, 74.

ser gelöst und dazu eine Lösung von 8 g Natriumhydroxyd in 160 ccm Wasser gegeben. Die Mischung wurde mit 10,2 g Benzaldehyd und 100 ccm Alkohol versetzt. Nach etwa 10 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Lösung fast klar. Nach 20 Minuten wurde eine kleine Probe herausgenommen. Bei raschem Abkühlen trübte sich dieselbe nur noch schwach; auf Zusatz von Salzsäure gab sie eine zuerst ölige, dann krystallinisch werdende Abscheidung. Die ganze Lösung wurde nun rasch abgekühlt, mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt, dann die fest gewordene Abscheidung der Probe hinzugegeben. — Es trat alsbald Krystallisation ein. Von den Krystallen wurde abgesaugt und diese dann auf Thon getrocknet. Zur Reinigung wurden sie in Soda gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt und dieser Niederschlag mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt. — Je reiner die Substanz nun wurde, um so heller wurde auch die Lösung in concentrirter Schwefelsäure, bis schliesslich Gelbfärbung derselben eintrat.

Was nun den Schmelzpunkt der Benzallävulinsäure anbetrifft, so liegt derselbe auch bei der aus Lävulinsäure und Benzaldehyd dargestellten Säure bei 123⁰. Eine Mischprobe dieser mit der von mir beschriebenen Säure ergab ebenfalls den Schmelzpunkt 123⁰. Die Schmelzpunktbestimmungen wurden an verschiedenen Thermometern ausgeführt.

Hiernach unterliegt es also keinem Zweifel, dass die reine Säure bei 123⁰ schmilzt und mit conc. Schwefelsäure nur Gelbfärbung giebt.

Beim Kochen der Säure mit Natronlauge tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf; darnach müsste sich die Benzallävulinsäure in Benzaldehyd und Lävulinsäure spalten. Zur Aufklärung dieser Frage, versuchte ich das Calciumsalz der Lävulinsäure zu erhalten.

1 g Benzallävulinsäure wurde etwa 3 Stunden mit Kalkmilch gekocht. Nachdem der Benzaldehydgeruch nicht mehr wahrnehmbar war, wurde vom Kalk abfiltrirt und in das Filtrat zwecks Entfernung von überschüssigem Ca Kohlensäure eingeleitet. Nach dem Abfiltriren vom abgeschiedenen kohlensauren Kalk wurde das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieb schliesslich eine gelbliche Kruste zurück. Dieselbe wurde in Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht. Nachdem von der Tierkohle abfiltrirt war, wurde das farblose Filtrat nochnochmals zur Trockene eingedampfte. Die zurückbleibende weisse Kruste wurde auf Thon abgepresst.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2231 g lufttrockne Substanz verloren beim Trocknen bei 110-120° bis zur Gewichtskonstanz 0,0256 g H_2O

Gefunden:
11,46% Wasserverlust

Berechnet für $C_{10} H_{14} O_6 Ca + 2 H_2O$
$H_2O = 11,77\%$

0,1975 g wasserfreie Substanz ergaben 0,1006 g $Ca SO_4$

Gefunden:
Ca = 14,98%

Berechnet für $C_{10} H_{14} O_6 Ca$
Ca = 14,81%

Darnach gelingt es also leicht, die Benzallävulinsäure wieder in ihre Componenten zu spalten.

C. Umlagerung der Gruppe

```
|
C-OH — NH — CH-OH —
|
COOH
```

Einwirkung von Glyoxylsäure auf glyoxylsaures Ammoniak.

Die Vorproben zu diesen Versuchen stellte ich mit glyoxylsaurem Calcium an, das mir Herr Prof. Erlenmeyer zur Verfügung gestellt hatte.

23 g glyoxylsaurer Kalk wurden in einem Mörser fein zerrieben und mit 11 g Oxalsäure gemischt. Die Mischung wurde in einem grossen Kolben in etwa 2 Liter Wasser suspendirt und etwa 24 Stunden auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmt. Von dem abgeschiedenen oxalsauren Kalk wurde abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade auf den vierten Teil seines Volumens eingedampft ;der Rest wurde bei 30° und 18 mm Druck weiter eingedampft, bis schliesslich ein gelber Syrup, die Glyoxylsäurye, zurückblieb.

Die weitere zu den Versuchen erforderliche Menge von Glyoxylsäure stellte ich nach dem von Doebner[4]) beschriebenen Verfahren dar:

100 g dichloressigsaures Kalium wurden mit 110 g Kaliumacetat und wenig Wasser eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach mehrstündigem Stehenlassen war alles Chlorkalium abgeschieden; von diesem wurde an der Saugpumpe abfiltrirt. In dem Filtrat befand sich das Kaliumsalz der Diacetyldioxyessigsäure und um daraus die reine Glyoxylsäure zu gewinnen, wurde mit der zehnfachen Menge Wasser vier Stunden lang am

[4]) A. 311; 129, 130.

Rückflusskühler gekocht. Die Lösung, in der sich nun durch Verseifung Essigsäure und glyoxylsaures Kalium gebildet hatten, wurde mit der berechneten Menge Baryumacetat, in concentrirter wässriger Lösung, versetzt, wodurch sich das schwer lösliche glyoxylsaure Baryum abschied.

Dieses wurde an der Saugpumpe abfiltrirt, mit wenig Wasser ausgewaschen und getrocknet. Hierauf wurde das Salz mit der genau berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Lösung der Glyoxylsäure wurde bei 25-30^0 in einem Vakuum von 20 mm eingedampft. Die im Kolben zurückbleibende Glyoxylsäure wurde über Schwefelsäure und Natronkalk evakuirt. Sie bildete einen gelben, allmählich braun werdenden Syrup.

10 g Glyoxylsäure wurden in einem Becherglase mit fein zerriebenem Ammoniumcarbonat allmählich versetzt, bis die Kohlensäureentwicklung nachliess und das Reaktionsprodukt neutral reagirte. Hierauf wurden wiederum 10 g Glyoxylsäure eingetragen, wobei eine zweite lebhafte Kohlensäureentwicklung stattfand, die auf dem Wasserbade bei 40-50^0 und unter fortwährendem Umrühren mit dem Glasstabe zu Ende geführt wurde. — Nach vierstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade bei der angegebenen Temperatur erwies sich das Reaktionsprodukt als ein zäher, brauner Syrup, der selbst nach tagelangem Evakuiren nicht fest wurde.

Alle Versuche, diese Masse im krystallisirten Zustande zu erhalten, waren erfolglos, wohl aber gelang es mir, das Baryumsalz des Formylglycocolls aus ihr zu erhalten.

Zu dem Zwecke verdünnte ich den Syrup nach beendigter Kohlensäureentwicklung mit Wasser und versetzte die braungefärbte Lösung mit Barythydrat, bis sich ein flockiger ,schmutziger Niederschlag abschied. Von

diesem wurde abfiltrirt und in das Filtrat, um es von überschüssigem Baryum zu befreien, Kohlensäure eingeleitet .Nachdem die Lösung durch Filtration von dem abgeschiedenen Baryumcarbonat befreit war, wurde sie zur Reinigung längere Zeit mit Tierkohle gekocht; nachdem auch von letzterer abfiltrirt war, wurde das Filtrat auf ein kleineres Volumen eingedampft. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Alkohol versetzt, wobei sich ein weisser flockiger Niederschlag bildete, der sich am Boden des Gefässes zusammenballte. Nach dem Abfiltriren und Trocknen bei 100-110° wurde der Körper analysirt ;die Baryumbestimmung ergab folgende Zahlen:

I. 0,3427 g Substanz lieferten 0,2390 g Ba SO_4

II. 0,3122 g Substanz lieferten 0,2142 g Ba SO_4

Gefunden:

	I.	II.
Ba =	40,99 %	40,32 %

Berechnet für $(C_6 H_8 O_6 N_2)$ Ba
Ba = 40,18 %

Die Ausbeute an Ba-Salz aber war äusserst minimal.

Bei den Versuchen, aus dem Baryumsalz das freie Formylglycocoll zu erhalten, bin ich leider zu keinem greifbaren Resultat gekommen. — Ich versuchte das Salz sowohl durch verdünnte Salzsäure als durch Schwefelsäure zu ersetzen, erhielt aber schliesslich nach öfterem Ausäthern mit Essigäther und Verdampfen des letzteren einen hellbraunen Syrup, der selbst nach wochenlangem Evakuiren nicht fest wurde und der auch durch Umkrystallisiren nicht in fester Form zu erhalten war.

Auch Versuche, das Blei- bezl. das Kupfersalz darzustellen und durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen, blie-

ben ohne Erfolg und ergaben schliesslich den erwähnten Syrup, sodass man annehmen muss, dass das Formyglycocoll womöglich ein Syrup ist.

Einwirkung von Ammoniak auf Dichloressigsäure.

25 g Dichloressigsäure wurden allmählich mit conc. Ammoniak versetzt. Die Reaktion verläuft äusserst stürmisch unter Entwicklung von Chlorammoniumnebeln und ist von einer grossen Wärmeentwicklung begleitet. Nach Zusatz von etwa dem sechsfachen Volumen conc. Ammoniaklösung verläuft die Reaktion weniger heftig. Das Gemisch wurde 6 Stunden am Rückflüsskühler gekocht. Im Kühlrohr schieden sich weisse Krystalle von Chlorammonium ab. Die erst farblose Flüssigkeit wurde gelb und nahm schilesslich eine dunkelbraune Farbe an. Während des Erhitzens wurde mehrere Male Ammoniak zugegeben.

Schliesslich wurde die Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft; beim Erkalten zeigte sich eine reichliche Ausscheidung von Chlorammonium, während die Flüssigkeit zähflüssig war und in ihrem Aussehen an den durch Einwirkung von Glyoxylsäure auf glyoxylsaures Ammoniak erhaltenen Syrup erinnert.

Der Krystallbrei wurde von dem Syrup durch scharfes Absaugen an der Saugpumpe getrennt. Das Filtrat wurde mit Wasser in ein Becherglas gespült und auf etwa das 12 fache Volumen verdünnt. Dann wurde die Flüssigkeit gekocht und noch heiss mit Barythydrat versetzt; im übrigen wurde so verfahren, wie bei der Darstellungsweise des Formylglycocoll-Ba aus Glyoxylsäure schon angegeben.

Das auf diesem Wege erhaltene Salz wurde bei 100° getrocknet und der Baryumbestimmung unterworfen:

0,2632 g Substanz ergaben 0,1772 g $Ba SO_4$

Gefunden:

Ba = 39,55 %

Berechnet für $(C_3 H_4 O_3 N)_2$ Ba
Ba = 40,18 %

Auch in diesem Falle war die Ausbeute sehr minimal, und führte die Zersetzung des Salzes stets zu einem Syrup, der nicht in eine feste Form überzuführen war.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich die Darstellung des Formylglycocolls aus Glycocoll und Ameisensäureester nach der von Kerp[5]) bei der Darstellung des Oxalyldiglycocolls beschriebenen Methode versuchte. — Anscheinend reagirte der Ameisensäureester, denn es trat eine Erwärmung ein und der Ameisensäureester verschwand bei längerem Stehenlassen. Die Versuche, Formylglycocoll zu isoliren, führten zu keinem Resultat; ich erhielt stets unverändertes Glycocoll zurück.

Einwirkung von Brenztraubensäure auf Glyoxylsäure unter Vermittlung von Ammoniumcarbonat.

10 g reine Glyoxylsäure wurden in wenig wässriger Lösung auf dem Wasserbade angewärmt und mit fein zerriebenem Ammoniumcarbonat versetzt. Bei jedesmaligem Zusatz von Ammoniumcarbonat zeigte sich eine lebhafte Kohlensäureentwicklung; das Eintragen des Ammonium-

[5]) B. 30, 759.

carbonats geschah bis zur Neutralisation. — Hierauf wurden 10 g reine Brenztraubensäure zugegeben. Bei Zusatz der Brenztraubensäure fand wiederum eine Kohlensäureentwicklung statt ,die erst nach mehrstündigem mässigem Erwärmen auf dem Wasserbade als beendet angesehen werden konnte. — Das Reaktionsprodukt bildete einen braunen Syrup, bei dessen Reinigung ich folgendermassen verfuhr:.

Der Syrup wurde in cca. 250 ccm Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Zusatz von Barytwasser blieb die Lösung zuerst klar, dann schied sich ein schmutziger, flockiger Niederschlag ab, von dem abfiltrirt wurde. Um das Filtrat von überschüssigem Barythydrat zu befreien, wurde in dasselbe Kohlensäure eingeleitet, von dem sich abscheidenden Baryumcarbonat abfiltrirt und zwecks Entfärbung mit Tierkohle gekocht. Nachdem die Lösung einigermassen entfärbt war, wurde sie von der Tierkohle abfiltrirt und auf ein kleineres Volumen auf dem Waserbade eingedampft. Die noch heisse Lösung wurde mit Kupfersulfatlösung versetzt, bis alles Baryum sich als Baryumsulfat abgeschieden hatte. Von dem letzteren wurde abfiltrirt, und in das erwärmte Filtrat, das eine grünliche Farbe zeigte und zweifellos noch sehr verunreinigt war, Schwefelwasserstoff eingeleitet; hierbei schied sich Schwefelkupfer ab. Nachdem von letzterem abfiltrirt und alles Filtrat bis zur vollständigen Entfärbung mit Tierkohle gekocht worden war, wurde es auf dem Wasserbade eingedampft. — Es hinterblieb schliesslich ein Krystallbrei in einem gelben Syrup. Die Krystallmasse wurde an der Saugpumpe durch scharfes Abfiltriren von dem Syrup befreit und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Die Krystalle wurden nun mit kaltem Alkohol aufgenommen ,wobei der weitaus grösste Teil in Lösung ging. Nach dem Eindampfen der Lösung

auf ein kleineres Volumen und Erkaltenlassen schieden sich farblose Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 206° zeigten.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Werte:

I. 0,1860 g Substanz lieferten 0,2826 g CO_2 und 0,1038 g H_2O

II. 0,2137 g Substanz lieferten bei 19° C .und 762 mm Druck 21,72 ccm feuchten N.

Gefunden:

	I.	II.
C =	41,43 %	—
H =	6,20 %	—
N =		11,71 %

Berechnet für $C_4H_7O_3N$

C = 41,02 %
H = 5,98 %
N = 11,96 %

Die Krystalle zeigen saure Reaktion .Beim Verbrennen auf dem Platinblech zeigte sich zuerst der Geruch nach Essigsäure, dann nach Methylamin. Es liegt also die Acetursäure vor:

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH - COCH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Zur näheren Charakterisirung der Acetursäure wurde noch ihr Kupfersalz dargestellt:

Ein Teil der Substanz wurde in heissem Wasser gelöst und in die Lösung allmählich Kupfercarbonat eingetragen, bis ein geringer Ueberschuss des letzteren ungelöst blieb. Von diesem wurde abfiltrirt und die Lösung ein-

gedampft. Beim Stehen im Vakuumexsiccator schieden sich aus derselben hellblaue Krystalle ab, die abfiltrirt und getrocknet, einer Kupfer-Bestimmung unterworfen wurden:

0,2169 g Substanz (lufttrocken) verloren beim Trocknen bei 100-110° 0,0377 g H_2O.

Gefunden:
Wasserverlust = 17,38%

Berechnet für $(C_4H_6NO_3)_2Cu + 4\frac{1}{2} H_2O$
beim Verlust von $3\frac{1}{2} H_2O$:
Wasserverlust = 16,75%

0,1792 g bei 100-110° getrockneter Substanz lieferten 0,0455 g CuO.

Gefunden:
Cu = 20,24%

Berechnet für $(C_4H_6O_3N)_2Cu + H_2O$
Cu = 20,12%

Einwirkung von Brenztraubensäure auf Phenylbrenztraubensäure unter Vermittlung von Ammoniumcarbonat.

Bei der Darstellung von Phenylbrenztraubensäure hielt ich mich an die von Erlenmeyer jun.[6]) gegebenen Vorschriften:

Aequimolekulare Mengen Benzylcyanid und Oxalester wurden gemischt und dazu die nötige Menge Natriumalkoholat, in absolutem Alkohol gelöst, gegeben. Das schliesslich erhaltene Reaktionsprodukt, der Phenylcyanbrenztraubensäureester, wurde mit dem achtfachen seines

[6]) A. 271, 173. B. 27, 2222.

Gewichtes verdünnter Schwefelsäure 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der Ester löste sich beim Erhitzen zum Teil in der Schwefelsäure auf, zum Teil schmolz er zu einem auf der Oberfläche schwimmenden Oel. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Erhitzen in ein geräumiges Becherglas gebracht; beim Erkalten erstarrte das sich oben ansetzende Oel zu einem Kuchen, der leicht herausgenommen werden konnte. Aus der Flüssigkeit schied sich beim Erkalten Phenylbrenztraubensäure in gelb gefärbten Blättchen ab. Diese wurden abgesaugt, getrocknet und gleich weiter verarbeitet, da die Säure sich bei längerem Aufbewahren zersetzt.

Der Kuchen wurde mit der abgesaugten Schwefelsäure abermals 12 Stunden gekocht; beim Erkalten schieden sich neue Mengen von Säure aus. Diese Operation wurde solange wiederholt ,bis das Oel während des Kochens krystallinisch erstarrte .

8 g Brenztraubensäure wurden mit fein zerriebenem Ammoniumcarbonat allmählich bis zur neutralen Reaktion versetzt. Nach beendigter Kohlensäureentwicklung wurden nach und nach 16 g Phenylbrenztraubensäure eingetragen. Bei jedesmaligem Zusatz von Phenylbrenztraubensäure fand eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt, die bei mässigem Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Die Phenylbrenztraubensäure löst sich augenblicklich in dem Reaktionsprodukt von Ammoniumcarbonat und Brenztraubensäure. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung liegt eine gelbbraune, zähflüssige Masse vor ,die nach mehrtägigem Stehenlassen im Vakuumexsiccator fest wird.

Diese Masse wurde nun mit Natronlauge gekocht; aus der erkalteten Lösung schied sich nach kurzer Zeit ein gelber Krystallbrei aus. Dieser wurde an der Saugpumpe

scharf abfiltrirt und der Rückstand(1), sowie das Filtrat(2) gesondert untersucht.

1) Der Rückstand wurde auf der Saugplatte mehrere Male mit kaltem absoluten Alkohol gedeckt und nach dem Trocknen in wenig heissem Wasser gelöst. Beim Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der wässrigen Lösung schied sich ein schmutzig weisser Niederschlag ab. Dieser wurde abfiltrirt und nach dem Trocknen solange mit Aether ausgewaschen, bis eine Probe der Substanz in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Grünfärbung mehr gab; letztere weist nämlich auf das Vorhandensein nicht in Reaktion getretener Phenylbrenztraubensäure hin.

Nach dem Entfernen der letzteren wurde die Substanz mit Wasser gekocht, wobei sie zum grössten Teil in Lösung ging, während ein anderer Teil zu einem gelben Oel schmolz, das beim Erkalten erstarrte. Von letzterem wurde heisst abfiltrirt und der Rückstand nochmals mit heissem Wasser behandelt und filtrirt; nach mehrmaliger Wiederholung dieser Manipulation war fast alles in Lösung gegangen. Die vereinigten Filtrate wurden nun auf dem Wasserbade eingeengt und erkalten lassen. Es schieden sich bald weisse, nadelförmige Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 127^0 liegt.

2) Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft und hinterliess einen Krystallbrei. Dieser wurde in heissem Wasser aufgelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es fiel ebenfalls ein schmutzig weisser Niederschlag, der, wie eben beschrieben, weiter behandelt wurde.

Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich wiederum weisse, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 127^0.

Bei der Analyse des Körpers erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,1819 g Substanz lieferten 0,4833 g CO_2 und 0,1006 g H_2O

II. 0,1875 g Substanz lieferten bei 16,5° C. und 767 mm Druck 8,18 ccm feuchten N.

Gefunden:

	I.	II.
C =	72,46 %	—
H =	6,14 %	—
N =	—	5,11 %.

Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_3$

C = 72,1 %

H = 6,01 %

N = 4,94 %

Die Analysenzahlen entsprechen dem von Erlenmeyer jun. und Kunlin[7]) beschriebenen Phenylacetylphenylalanin von der Formel:

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5 \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CH - NH - CO - CH_2 - C_6H_5 \\
| \\
COOH.
\end{array}
$$

Zur näheren Charakterisirung des Körpers nahm ich die Spaltung mit Salzsäure vor:

3 g Substanz wurden in einem Bombenrohr mit etwa 50 g concentrirter Salzsäure 8 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit weissen Krystallen erfüllt, und man konnte deutlich den Geruch nach Phenylessigsäure wahrnehmen. Der Röhreninhalt wurde in ein Becherglas gespült; durch den Zusatz von ziemlich viel Wasser ging der grösste Teil der Krystalle in Lösung, während ein kleiner Teil blättchenförmiger, farbloser Krys-

talle ungelöst blieb. Die Lösung sowohl wie das ungelöst gebliebene wurde mit Aether im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Hierbei ging der ungelöst gebliebene Teil mit grosser Leichtigkeit in den Aether. Nach mehrmaligem Extrahiren und Abdampfen des Aethers blieb eine krystallinische Masse zurück, die zwecks Reinigung aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten schieden sich farblose Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 74° liegt und die den charakteristischen Geruch der Phenylessigsäure aufweisen. Durch Ueberführung in das Silbersalz und eine Analyse desselben wurde die Substanz als Phenylessigsäure charakterisirt.

Ein Teil der Blättchen wurde in Ammoniakwasser gelöst und die Lösung nach dem Verjagen des Ammoniaks mit Silbernitratlösung versetzt. Der sich abscheidende Niederschlag wurde abfiltrirt und getrocknet.

0,1519 g Substanz lieferten 0,0893 g Ag Cl

Gefunden:

Ag = 44,24 %

Berechnet für $C_8H_7O_2Ag$

Ag = 44,44 %

Die mit Aether extrahirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade fast zur Trockene eingedampft. Es hinterblieb eine gelbliche Krystallmasse, die auf dem Tonteller abgepresst wurde. Dann wurde dieselbe in heissem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und das erkaltete Filtrat mit concentrirter Salzsäure versetzt.

Hierbei schied sich ein farbloser Körper in kleinen Kryställchen ab. Diese wurden abfiltrirt, mehre Male mit wenig Aether gedeckt und getrocknet.

Ein Teil der Substanz wurde einer Chlorbestimmung unterworfen:

0,4501 g Substanz ergaben 0,3196 g Ag Cl.
Cl = 17,56%

Gefunden:

Berechnet für $(C_9 H_{11} NO_2) HCl$
Cl = 17,61%

Die Analyse entspricht dem salzsauren Phenylalanin; zur Ueberführung desselben in Phenylalanin wurde ein Teil in wenig heissem Wasser gelöst und mit einigen Tropfen verd. Ammoniak versetzt .Dann wurde solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr wahrnehmbar war.

Schon beim Versetzen mit Ammoniak schied sich in der Lösung ein farbloser Körper ab, der beim Erkalten in reichlicher Menge ausfiel. Der Körper wurde von der Chlorammonium haltigen Lösung abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Der Körper zersetzt sich zwischen 255 und 257°. Er wurde als Phenylalanin in der Form des Kupfersalzes nachgewiesen.:

0,5 g Substanz wurden in heissem Wasser gelöst und mit Kupfercarbonat gekocht. Nach dem Abfiltriren von ungelöstem Kupfercarbonat wurde das Filtrat eingedampft. Es schieden sich erst violett, beim weiteren Eindampfen himmelblau aussehende Krystalle ab. Eine Cu-Bestimmung ergab folgende Werte:

0,2354 g lufttrockne Substanz ergaben 0,0439 g Cu O.

Gefunden:
Cu = 14,91%

Berechnet für $(C_9 H_{10} NO_2)_2 Cu + 2H_2O$
Cu = 14,75%

Die Resultate der Spaltung beweisen, dass der Körper vom Schmelzpunkt 127° Phenylacetylphenylalanin ist.

Es fragte sich nun noch, ob der Reaktionsverlauf ein anderer sei, wenn man zuerst Phenylbrenztraubensäure mit Ammoniumcarbonat behandelt und hierauf Brenztraubensäure einwirken lässt.

15 g Phenylbrenztraubensäure wurden mit Wasser in einer Porzellanschale aufgeschlämmt und der entstandene Krystallbrei auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde allmählich festes, fein zerriebenes Ammoniumcarbonat eingetragen. In dem Masse wie der saure Charakter des Krystallbreis verschwand, wuchs seine Löslichkeit in Wasser, um sich bei neutraler Reaktion völlig zu lösen. Die Lösung war gelb und es schied sich eine geringe Menge eines schmutzigen Niederschlages ab, von dem nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde nun wieder auf dem Wasserbade angewärmt und dann mit 7,5 g Brenztraubensäure versetzt. Auch hier machte sich eine Kohlensäureentwicklung bemerkbar ,jedoch in viel geringerem Grade als bei der Einwirkung von Phenylbrenztraubensäure auf brenztraubensaures Ammoniak.

Schliesslich wurde die Lösung eingedampft, wobei sich eine geringe Gasentwicklung zeigte, bis die Lösung einen Syrup bildete; dieser wurde mit Natronlauge gekocht. Beim Erkalten schied sich eine gelbe Krystallmasse aus, die derselben Behandlungsweise wie bei letztem Versuche unterworfen wurde und ebenfalls einen farblosen Körper vom Schmelzpunkt 127° lieferte. Auch hier ergab die Behandlung mit concentrirter Salzsäure eine Spaltung in Phenylessigsäure und salzsaures Phenylalanin.

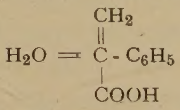
Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Herren Prof. Dr. Erlenmeyer und Privatdocent Dr. Kreutz in Strassburg i. E. unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Erlenmeyer ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Erlenmeyer, für seine stets bereitwillige und geschätzte Unterstützung, die er mir zu Teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

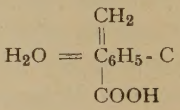
Berichtigung.

Seite 7 Zeile 10 lese: Erlenmeyer statt Erlemeyer.

„ 9 Formel nach Zeile 5 lese:



statt:

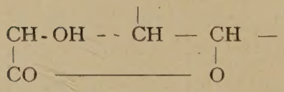


„ 10 Zeile 15 lese: sättigt statt gessättigt.

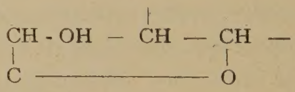
„ 14 Formel Zeile 5 lese: $CH_2 = CH — CH\text{-}OH — COOH$

statt $CH_2 = CH — CH\text{-}CH — COOH$

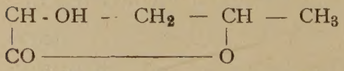
„ 19 „ nach Zeile 5 lese:



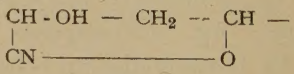
statt:



Seite 19 Formel nach Zeile 16 lese:



statt:



Seite 25 Formel nach Zeile 23 lese:

$C_6H_5 — CH_2 — CH = CH — CH_2 — CO — COOH$

statt: $C_6H_5 — CH_2 — CH = CH — CH_2 — CO$

Seite 36 Zeile 4 lese Ba-Salz statt Ba-Satz.

„ 36 „ 13 „ wurde statt wwurde.

Lebenslauf.

Ich, Franz Giloy, evangelischer Konfession, wurde am 5. April 1879 in Köln a. Rh. als Sohn des Immobilienmaklers Franz Giloy geboren. Vom 6. Lebensjahre an besuchte ich die Elementarschule und dann die Ober-Realschule zu Köln. Ich verliess die Ober-Realschule mit dem Reifezeugnis für den einjährig-freiwilligen Dienst und trat in eine Fabrik ein. Nach einjähriger Tätigkeit in derselben trat ich aber wieder in die Obersekunda der Ober-Realschule ein und bestand 1900 das Abiturientenexamen.

Als Lebensberuf hatte ich mir die Chemie gewählt und wandte mich zwecks Studiums derselben zunächst nach Bonn. Anfangs des vierten Semesters legte ich daselbst das Verbandsexamen ab. Nach noch zweisemestrigem präparativen Arbeiten in der organischen Chemie siedelte ich nach Strassburg i. E. über. Hier begann ich Ende des Sommersemesters 1902 im chem. Institut von Prof. Dr. Erlenmeyer und Privatdozent Dr. Kreutz vorliegende Arbeit, die ich Ende des Wintersemesters 1903/04 fertigstellte.

Seit Ostern 1904 bin ich in Würzburg immatrikuliert.

Meine Lehrer waren:

in Bonn; die HH. Professoren und Dozenten Anschütz, Bender †, Binz, Clemen, Heusler, Kayser, Laspeyres, Löb, Pohlig, Partheil, Rimbach, Schröter;

in Strassburg: die HH. Professoren Braun, Bruhns, Bükking, Erlenmeyer, Thiele;

in Würzburg: die HH. Professoren Beckenkamp, Wien.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen verehrten Lehrern meinen Dank auszusprechen für die Belehrungen und wissenschaftlichen Anregungen, die mir während meiner Studienzeit zu Teil geworden sind.